

X
JUL 6 - 1935

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Klasse E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder,
F. Emich, R. Kremann, H. Mark, A. Skrabal und E. Späth

Geschäftsführende Herausgeber:
H. MARK und F. WESSELY

65. Band, 6. Heft

(Mit 4 Textfiguren)

(Ausgegeben im Mai 1935)



Leipzig 1935

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

Mh. Chem.

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 28.80

Inhalt.

Seite

<i>G. Koller</i> und <i>H. Hamburg</i> , Über einen Inhaltsstoff der <i>Pertusaria dealbata</i> Ach., Nyl. (Eingegangen am 31. 1. 35.)	375
<i>E. Abel</i> , <i>O. Redlich</i> und <i>W. Stricks</i> , Jodionenkatalyse des Deuteriumperoxyds. (Mit 1 Textfigur.) (Eingegangen am 31. 1. 35.).	380
<i>E. Baroni</i> und <i>A. Fink</i> , Untersuchungen über die Konzentration von D_2O in natürlichem Eis. (Mit 1 Textfigur.) (Eingegangen am 30. 1. 35.)	386
<i>L. Schmid</i> und <i>S. Margulies</i> , Über Gossypol. (Eingegangen am 7. 2. 35.)	391
<i>R. Weiss</i> und <i>J. Ebert</i> , Die Umwandlung der Dialkylidenzyklohexanone in die isomeren Dialkylphenole. I. Dibenzalzyklohexanon . . . 2, 6-Dibenzylphenol. (Eingegangen am 12. 2. 35.)	399
<i>A. Klemenc</i> , <i>R. Wechsberg</i> und <i>G. Wagner</i> , Gasanalytische Methoden zur Bestimmung des Kohlensuboxyds neben Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff. (Mit 2 Textfiguren.) (Eingegangen am 21. 2. 35.)	405
<i>A. Müller</i> und <i>M. Dorfman</i> , Über das photochemische Verhalten von Pyridin, 2-Benzylpyridin, Papaverin und einigen Derivaten. (Eingegangen am 22. 2. 35.)	411
<i>G. Machek</i> , Über die Einwirkung von aromatischen Oxysulfosäuren auf Hippursäure. (1. Mitteilung.) (Eingegangen am 28. 2. 35.)	433

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

<i>L. Schmid</i> und <i>Ch. Kemeny</i> , Untersuchung der Königskerzenblüten (<i>Flores verbasci</i>). (3. Mitteilung.) (Eingegangen am 28. 2. 35.)
<i>E. Abel</i> und <i>J. Proisl</i> . Mitbearbeitet von <i>J. Schafranik</i> und <i>R. Smrz</i> . Untersuchungen über den Mechanismus der Bleikammerreaktion. I. Die Umsetzung zwischen schwefliger und salpetriger Säure in verdünntem System. (Mit 7 Textfiguren.) (Eingegangen am 5. 4. 35.)
<i>W. J. Müller</i> und <i>O. Hering</i> , Zur Theorie der Passivitätserscheinungen XXVII. Über Zeiterscheinungen bei anodischer Polarisierung am glatten Platin in 2 <i>n</i> Schwefelsäure. (Mit 14 Textfiguren.) (Eingegangen am 5. 4. 35.)
<i>G. Koller</i> und <i>W. Maass</i> , Über einen Inhaltsstoff von <i>Baeomyces roseus</i> Pers. (Eingegangen am 2. 4. 35.)
<i>G. Natta</i> , <i>M. Baccaredda</i> und <i>R. Rigamonti</i> , Die Elektronenbeugung als Hilfsmittel der Strukturbestimmung organischer Substanzen. (Mit 9 Textfiguren.) (Eingegangen am 26. 2. 35.)
<i>O. Ruthner</i> und <i>J. Zellner</i> , Zur Chemie der höheren Pilze. XXIII. <i>Geaster fimbriatus</i> Fr. und <i>Polystictus velutinus</i> Pers. (Eingegangen am 14. 3. 35.)
<i>J. Zellner</i> , Zur Chemie der Flechten. IV. <i>Gyrophora Dillenii</i> (Tuck.) Müll. Arg. und <i>Parmelia furfuracea</i> L. (Eingegangen am 14. 3. 35.)
<i>F. Wessely</i> , <i>K. Dinjaski</i> , <i>W. Iseemann</i> und <i>G. Singer</i> , Zur Kenntnis der Bitterstoffe der Kolombowurzel. Untersuchungen über das Kolumbin. (Mit 1 Textfigur.) (Eingegangen am 10. 4. 35.)

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungsausschusses gesendet werden.

Über einen Inhaltsstoff der *Pertusaria dealbata* Ach., Nyl.

Von

GEORG KOLLER und HERMANN HAMBURG

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingelangt am 31. Jänner 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jänner 1935)

Eine der in chemischer Hinsicht am wenigsten durchforschten Flechtengruppen ist die Familie der Pertusarien, besonders wohl aus dem Grunde, weil die Angehörigen dieser Flechtengruppe, die meistens nur dünne Überzüge an Baumstämmen und Felsen bilden, schwer in einer für eine chemische Untersuchung ausreichenden Menge in die Hand zu bekommen sind und außerdem die Einheitlichkeit des Materials nur durch sehr sorgfältiges Sammeln erreicht werden kann.

Da wir einen ergiebigen Standort einer granitbewohnenden Pertusarie bei Langschlag im Waldviertel auffinden konnten, gewannen wir eine größere Menge einer Flechte, deren Bestimmung liebenswürdigerweise Herr Hofrat ZAHLBRUCKNER durchführte. Es handelte sich um *Pertusaria dealbata* Ach., Nyl.

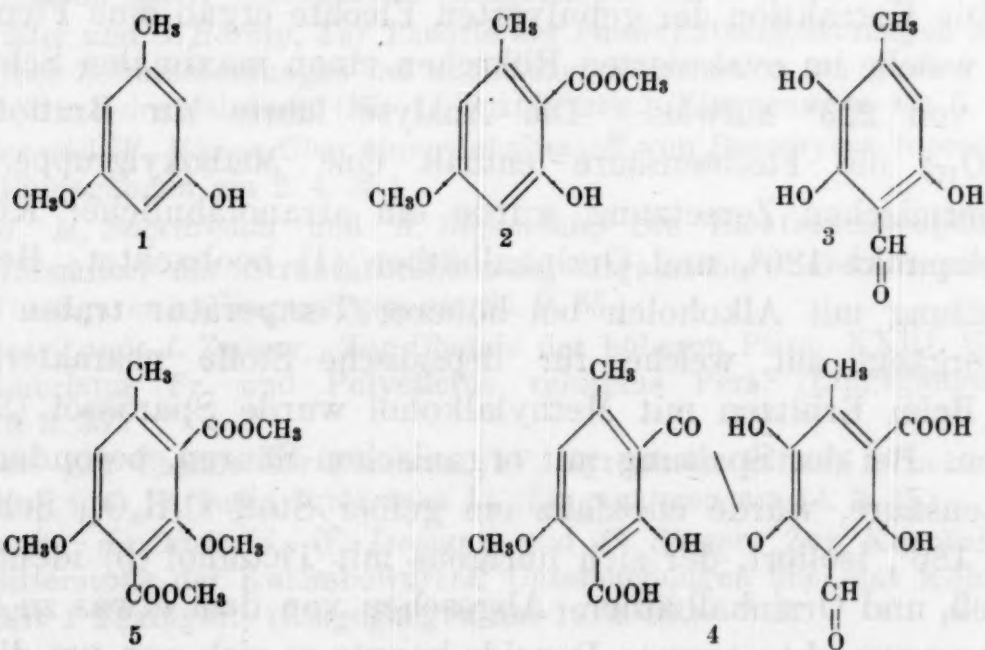
Die Extraktion der gepulverten Flechte ergab eine Flechtensäure, welche im evakuierten Röhrchen einen maximalen Schmelzpunkt von 223° aufwies. Die Analyse führte zur Bruttoformel $C_{19}H_{16}O_{11}$; die Flechtensäure enthält eine Methoxylgruppe. Bei der thermischen Zersetzung wurde ein atranolähnlicher Körper, Schmelzpunkt 186° , und Orzinhalbäther (1) beobachtet. Bei der Behandlung mit Alkoholen bei höherer Temperatur traten Spaltungsvorgänge auf, welche für depsidische Stoffe charakteristisch sind. Beim Erhitzen mit Methylalkohol wurde Sparassol (2) gewonnen. Bei der Spaltung mit organischen Säuren, besonders mit Ameisensäure, wurde ebenfalls ein gelber Stoff $C_8H_8O_4$, Schmelzpunkt 186° , isoliert, der sich übrigens mit Thamnol (3) identifizieren ließ, und Orzinhalbäther. Abgesehen von dem etwas zu hohen Zersetzungspunkte unseres Depsids konnte es sich nun um die von ZOPF und HESSE in verschiedenen Kladonien und in *Thamnia vermicularis*¹ und von ASAHINA in *Cladonia flabelliformis* Flk.,

¹ ZOPF, Die Flechtenstoffe, 1907, S. 265.

var. polydactyla Flk., Wainio² beobachtete Thamnolsäure handeln, der ASAHINA auf Grund verschiedener Spaltungen Formel 4 zugeschrieben hat. Wir haben deshalb unsere Verbindung entsprechend den Angaben ASAHINAS durch Kochen mit Kaliumbikarbonat und Natriumsulfit an der Depsidbindung gespalten und gewannen so tatsächlich eine Dikarbonsäure $C_{10}H_{10}O_6$, welche bei der thermischen Zersetzung Orzinhalbäther und bei der Methylierung mit Diazomethan einen Methylätherdimethylester, Schmelzpunkt 57° , gab, der sich nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem von uns synthetisch gewonnenen Dimethylätherorzindikarbonsäuredimethylester³ (Formel 5) identifizieren ließ.

Es liegt demnach in unserem Depsid 223⁰ zweifellos ein Stoff vor, welcher aus zwei aromatischen Kernen aufgebaut ist, von deren einem die Konstitution einer Halbmethylätherorzindikarbonsäure, dem anderen die Konstitution eines Methyltrioxybenzaldehyds vom Bau des Thamnols zuzuschreiben ist. Die Verhängung dieser beiden Kerne muß nun jenes der beiden Karboxyle des ersten Restes besorgen, welches bei der Alkohololyse des Depsids in Form der Estergruppe im Sparassol erhalten bleibt, also das in Orsellinsäurestellung befindliche.

Wir haben übrigens auch einen direkten Vergleich unseres Depsids mit Thamnolsäure aus *Thamnia vermicularis* durchge-



² Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 1196; 65, 1932, S. 55 und 58.

³ G. KOLLER und ERICH KRAKAUER, Monatsh. Chem. 53/54, WEGSCHEIDER-Festschrift, 1929, S. 931, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, Suppl., 1929, S. 931.

führt. Die Kristallform erwies sich identisch, soweit ein roher mikroskopischer Vergleich Beweiskraft besitzt. Der Zersetzungspunkt beider Verbindungen ist von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängig, miteinander gemischt, ergab sich keine Senkung des Zersetzungspunktes.

Wir glauben uns deshalb zum Schlusse berechtigt, daß unser Depsid mit der Thamnolsäure identisch ist.

Experimenteller Teil.

1 kg der gepulverten *Pertusaria*, die allerdings nicht ganz frei von sandigen Aggregaten war, wurde drei Wochen mit Äther extrahiert. Der Äther enthielt eine gelbliche, sandige Kristallmasse, welche abgesaugt 23 g wog. Durch Lösen in heißem Azeton, Einengen der Lösungen und Auskristallisieren wurde der Zersetzungspunkt 223° im evakuierten Röhrchen erreicht. Ein kleiner Teil der Rohsubstanz wurde mit Benzol ausgekocht, um eventuell vorhandenes Atranorin zu entfernen. Letztere Flechtensäure war jedoch in merkbarer Menge nicht nachzuweisen.

Die Substanz wurde, bei 100°/12 mm getrocknet, zur Analyse gebracht.

4.237 mg Substanz gaben 8.429 mg CO₂ und 1.494 mg H₂O

0.0928 g „ „ 0.0513 g AgJ

5.484 mg „ „ verbrauchten (nach ZEISEL-VIEBÖCK) 2.07 cm³ einer n/30 Natriumthiosulfatlösung.

Ber. für C₁₉H₁₆O₁₁: C 54.30, H 3.82, OCH₃ 7.37%.

Gef.: C 54.25, H 3.93, OCH₃ 7.30, 6.51%.

Thamnolsäure aus *Thamnia vermicularis*, welche durch eine gleiche Arbeitsweise gewonnen war, zersetzte sich im evakuierten Röhrchen bei 221—222°, also etwas tiefer. Die beiden Substanzen ließen gemischt keine Depression des Zersetzungspunktes erkennen. Jedoch wäre volle Sicherheit der Identität erst durch den Vergleich kristallisierter, ohne Zersetzung schmelzender Thamnolsäurederivate zu erreichen. Der Versuch, Thamnolsäure in tiefer schmelzende Abkömmlinge überzuführen, führte jedoch bisher nur zu amorphen Substanzen.

Alkoholyse.

0.2 g der Substanz wurden mit 10 cm³ absolutem Methylalkohol vier Stunden im Rohr auf 140—160° erhitzt. Die gelbe

Lösung wurde vom gebildeten Harz abgegossen, der Alkohol in einem Kugelrohr im Vakuum entfernt und der bräunliche, kristallisierte Rückstand der Hochvakuumsublimation unterworfen. Bei 70—80° (0.01 mm) ging ein farbloses Öl über, welches bald kristallinisch erstarrte. Durch Umlösen aus verdünntem Alkohol wurden weiße Nadeln erhalten, deren Geruch an Sparassol erinnerte. Der Schmelzpunkt lag bei 67°, und mit Everninsäuremethylester 67° gemengt, ergab sich keine Depression des Schmelzpunktes.

2.997 mg Substanz verbrauchten (nach ZEISEL-VIEBÖCK) 5.38 cm³ einer *n*/30 Natriumthiosulfatlösung.

Ber. für C₁₀H₁₂O₄: OCH₃ 31.63%.

Gef.: 30.94%.

Spaltung mit Ameisensäure.

1 g unserer Säure wurde mit 15 g Ameisensäure, der 1 cm³ Wasser beigemischt war, neun Stunden im Ölbad auf 130—140° erhitzt. Es war auch dann noch nicht vollständige Lösung eingetreten. Die Ameisensäure wurde im Vakuum entfernt, mit heißem Bisulfit aufgenommen und filtriert. Es wurde nun mit Salzsäure angesäuert, von bräunlichen Flocken filtriert und ausgeäthert. Der Äther hinterließ einen gelblichen Rückstand, der im Hochvakuum bei einem Druck von 0.006 mm zwischen 120 und 130° in Form von derben, gelben Kristallen überging und nach Umlösen aus Benzol bei 186° schmolz. Ausbeute 0.06 g.

3.672 mg Substanz gaben 7.695 mg CO₂ und 1.649 mg H₂O.

Ber. für C₈H₈O₄: C 57.12, H 4.81%.

Gef.: C 57.15, H 5.02%.

Der Mischschmelzpunkt mit Thamnol, welches durch eine ähnliche Spaltung oder durch thermische Zersetzung aus Thamnolsäure bereitet war (Schmelzpunkt 186°), lag bei derselben Temperatur.

Spaltung mit Bikarbonat und Natriumsulfit.

0.5 g unserer Verbindung wurden entsprechend den Angaben ASAHINA⁸ mit Kaliumbikarbonat und Natriumsulfit in der Hitze gespalten. Die rohe Halbmethylätherorzindikarbonsäure wurde von uns zur Reinigung in wenig Methylalkohol gelöst und mit wenig Essigester ausgefällt. Schmelzpunkt 207° (ev. Röhrchen). Ausbeute 0.03 g.

Die Säure wurde, bei $100^{\circ}/12\text{ mm}$ getrocknet, zur Analyse gebracht.

3·968 mg Substanz gaben 7·734 mg CO_2 und 1·701 mg H_2O

2·491 mg „ verbrauchten (nach ZEISEL-VIEBÖCK) $1\cdot92\text{ cm}^3$ einer $n/30$ Natriumthiosulfatlösung.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$: C 53·09, H 4·43, O. CH_3 13·72%.

Gef.: C 53·15, H 4·79, O. CH_3 13·43%.

Methylierung obiger Dikarbonsäure.

25 mg der Säure wurden mit einer Diazomethanlösung, welche aus $1\cdot5\text{ cm}^3$ Nitrosomethylurethan in 30 cm^3 Äther bereit war, zwei Tage sich selbst überlassen. Der Äther hinterließ einen öligen Rückstand, der im Hochvakuum bei $0\cdot006\text{ mm}$ zwischen 120 und 130° übergang. Das farblose Destillat erstarrt langsam. Schmelzpunkt 57° . Der Mischschmelzpunkt mit unserem synthetischen Dimethylätherorzindikarbonsäuredimethylester, Schmelzpunkt 57° , lag bei derselben Temperatur.

Jodionenkatalyse des Deuteriumperoxyds

Von

EMIL ABEL

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

O. REDLICH und W. STRICKS

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule
in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Eingelangt am 31. Jänner 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 31. Jänner 1935)

Die Jodionenkatalyse des Deuteriumperoxyds $D_2O_2 = D_2O + \frac{1}{2} O_2$ wurde interferometrisch verfolgt und mit den Ergebnissen an Wasserstoffperoxyd zusammengehalten. Die Geschwindigkeitskonstanten sind für 25° C: $k_{H_2O_2} = 1.57$; $k_{HDO_2} = 1.19$; $k_{D_2O_2} = 1.13$, ferner für 8.34°: 0.419 bzw. 0.319; 0.302 ($\text{min}^{-1} \cdot [\text{Mol}/55.51 \text{ Mol Wasser}]^{-1}$; log nat). Die Aktivierungswärmen sind innerhalb der Meßfehler gleich.

Als Beispiel einer Reaktion mit isotopen Molekeln¹ haben wir die Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds² gewählt, eine Reaktion, welche seinerzeit in der Entwicklung der klassischen Kinetik eine nicht unbedeutende Rolle gespielt hat³. Diese Reaktion ist deshalb zum kinetischen Vergleich isotoper Molekeln besonders geeignet, weil ihr Mechanismus durchsichtig und vielfach belegt, die Geschwindigkeitskonstante für gewöhnliches Wasserstoffperoxyd gut bekannt ist, und weil durch die Einführung des schweren Wasserstoffes keine Komplikationen zu erwarten waren.

¹ Die Bezeichnung „isotope Molekeln“ für „Molekeln, die sich dadurch unterscheiden, daß ein oder mehrere Atome durch Isotope ersetzt sind“, scheint uns sprachlich einwandfrei und zweckmäßig zu sein; das gleiche gilt für den Ausdruck „isotope Reaktionen“.

² Vgl. unsere vorläufige Mitteilung, Naturwiss. 22, 1934, S. 525.

³ A. V. HARCOURT und W. ESSON, Phil. Trans. London 157, 1867, S. 117; A. A. NOYES und W. O. SCOTT, Z. physikal. Chem. 18, 1895, S. 118; G. BREDIG, Z. Elektrochem. 9, 1903, S. 114; G. BREDIG und J. H. WALTON, Z. physikal. Chem. 47, 1904, S. 185; E. ABEL, Z. Elektrochem. 14, 1908, S. 598; Z. physikal. Chem. 96, 1920, S. 1 (daselbst ältere Literatur); Monatsh. Chem. 41, 1920, S. 405, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 129, 1920, S. 405; Z. physikal. Chem. 136, 1928, S. 161; H. A. LIEBHAFSKY und A. MOHAMMAD, Journ. Amer. Chem. Soc. 55, 1933, S. 3977.

Meßverfahren.

Die Messung wurde mit einem Zeißschen Interferometer ausgeführt. Die Differenz des Brechungsindex zu einer beliebigen Zeit t und nach vollständigem Ablauf der Reaktion kann ohne weiteres als Maß des Umsatzes $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ zur Zeit t angesehen werden. Nach der für unser Instrument schon bei früherer Gelegenheit von Herrn Ing. H. KLINGER in unserem Institute mit Heliumlicht ausgeführten Eichung kann der Brechungsindex in dem von uns verwendeten Bereiche innerhalb der gewünschten Genauigkeit als lineare Funktion der abgelesenen Teilstriche angesehen werden; bisweilen auftretende „Sprünge“, die als Unterbrechung im gleichmäßigen Gang der Messung leicht zu erkennen waren, wurden berücksichtigt. Die bei der Reaktion entstehenden Sauerstoffblasen störten nicht, sofern die Kammer sorgfältigst gereinigt war; Spuren von Staub bewirkten, daß sich große Gasblasen an den Wänden ansetzten, die eine zuverlässige Ablesung unmöglich machten.

Zur Verwendung gelangten Analysenpräparate von Merck. Das destillierte Wasser war in einem Apparat aus Jenaer Glas ein zweites Mal destilliert worden. Das Interferometer befand sich in einem Thermostaten, der auf 25.00°C gehalten wurde. Zwei Messungen wurden bei der Temperatur des Leitungswassers (8.29° bzw. 8.34°) ausgeführt.

Zur Messung wurden 2—12 mg Kaliumjodid auf der Mikrowaage⁴, ferner 0.5—1 g Wasser in eine 10-mm-Glaskammer des Interferometers eingewogen, sodann wurden 40—60 mm³ Wasserstoffperoxyd (30%) aus einer mit Quecksilber geeichten Kapillarpipette zugegeben; nach Durchmischung der Lösung gelangte die Kammer sogleich in das Interferometer, einige Minuten später konnte mit der Ablesung begonnen werden. Die Messung nahm ein bis sechs Stunden in Anspruch.

Nach vollständiger Zersetzung des Wasserstoffperoxyds stieg die Interferometerablesung in der Regel langsam um einige wenige Teilstriche an. Diese Erscheinung konnten wir darauf zurückführen, daß der Sauerstoff, der im Verlaufe der Reaktion in konstant bleibender Übersättigung in der Reaktionsflüssigkeit gelöst bleibt, am Ende der Reaktion langsam entweicht. Gestützt wird

⁴ Herrn Prof. Dr. F. Böck sind wir zu großem Dank verpflichtet, daß er uns eine Mikrowaage freundlichst zur Verfügung stellte.

diese Erklärung einerseits dadurch, daß eine Abschätzung der Änderung des Brechungsindex durch gelösten Sauerstoff das richtige Vorzeichen und die richtige Größenordnung ergibt, andererseits dadurch, daß der Effekt bei der tieferen Temperatur wesentlich geringer war. Offenbar erfolgt die Aufhebung der Übersättigung bei der tieferen Temperatur bedeutend langsamer. Wir haben als Endpunkt die niedrigste Ablesung gewählt.

Kontrollproben zeigten, daß die Selbstzersetzung des Wasserstoffperoxyds ohne Kaliumjodid in der Interferometerkammer die Geschwindigkeitskonstante höchstens um 0.1% fälschen kann; Kaliumjodidlösungen weisen unter den gegebenen Bedingungen überhaupt keine Änderung des Brechungsindex auf.

Das schwere Wasser konzentrierten wir auf dem üblichen elektrolytischen Wege. Die Analyse erfolgte durch Dichtebestimmung mit Hilfe eines Kapillarpiknometers von 30 mm³ Fassungsraum und interferometrisch auf Grund der Angaben von LUTEN⁵ und von CRIST, MURPHY und UREY⁶ sowie der Eichkurve unseres Instrumentes. Die durch Einführung des leichten Wasserstoffperoxyds bedingte Verdünnung wurde durch Rechnung berücksichtigt (1 cm³ H₂O₂ [30%] entspricht 0.957 cm³ H₂O). Daß Wasserstoffperoxyd mit schwerem Wasser rasch austauscht, kann in Anbetracht seines Säurecharakters keinem Zweifel unterliegen. Die Empfindlichkeit der Messung ist im wesentlichen durch die Genauigkeit der Einwaage des Kaliumjodids zu etwa 1% bestimmt.

Ergebnisse.

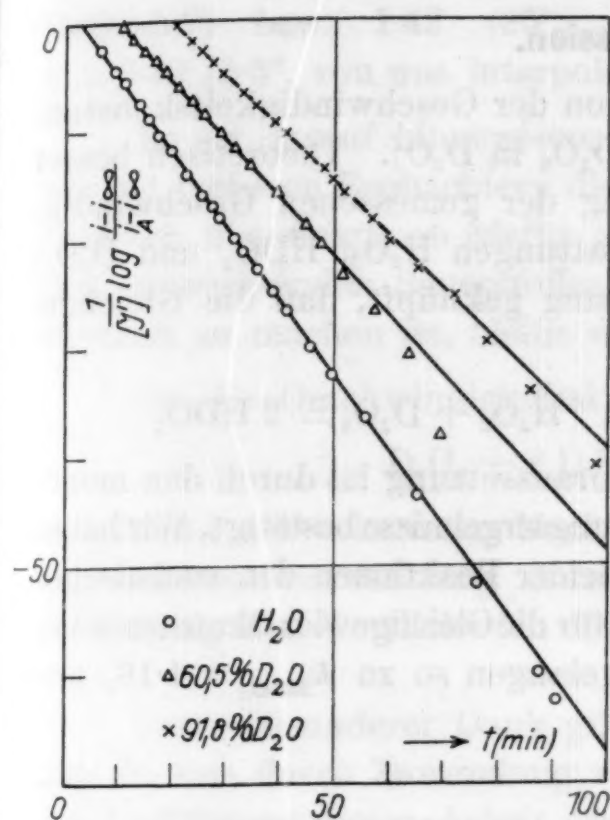
Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ unter dem katalytischen Einfluß von Jodion in neutraler Lösung ist in üblicher Weise durch

$$k = - \frac{2.303}{[J']} \frac{d \log [\text{H}_2\text{O}_2]}{dt}$$

gegeben; für [H₂O₂] kann, wie erwähnt, die Differenz zwischen der Interferometerablesung zur Zeit *t* und der Endablesung gesetzt werden. Für [J'] wurde der molare Gehalt (Mol

⁵ D. B. LUTEN JUN., Physical Rev. (2) 45, 1934, S. 161.

⁶ R. H. CRIST, G. M. MURPHY und H. C. UREY, J. Chem. Phys. 2, 1934, S. 112.



i = Interferometerablesung
 $i_A = i$ zu Beginn; $i_\infty = i$ zur Zeit ∞

Fig 1. Zersetzung des Wasserstoffperoxyds bei verschiedenen Deuteriumgehalten.

von diesen abgenommen. Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse.

Tabelle 1.

Geschwindigkeitskonstanten bei verschiedenen Deuteriumgehalten.

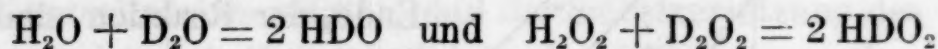
Temperatur Grad C	Gehalt an D ₂ O Mol %	[J] Millimol/55·51 Mol Wasser	k min ⁻¹ ·[Mol/55·51 Mol Wasser] ⁻¹	k (Mittel)
25·00	0·0	23·4	1·53	
		20·2	1·48	
		48·5	1·60	
		28·2	1·51	
		56·7	1·49	
		19·4	1·59	
		32·0	1·63	
		35·8	1·66	
25·00	60·5	59·7	1·66	1·57
		11·8	1·22	
		51·2	1·24	1·23
25·00	91·7	48·4	1·15	
		22·7	1·13	1·14
8·29	0·0	50·0	0·417	
8·34	90·7	76·8	0·305	

auf 55·51 Mol Wasser) eingeführt.

Fig. 1 zeigt einige Beispiele für die Messung bei verschiedenen Deuteriumgehalten. Die Abweichungen der Meßpunkte von den Geraden gegen Ende der Reaktion sind durch die Unsicherheit des Endpunktes bedingt. Eine nachträgliche Korrektur des Endpunktes, durch welche diese Abweichungen leicht hätten zum Verschwinden gebracht werden können, war überflüssig, da sie die Neigung der Geraden nicht merklich geändert hätte. Zur Berechnung der Konstanten wurden Zeichnungen, ähnlich der Fig. 1, in großem Maßstabe angefertigt und die Neigung der Geraden

Diskussion.

Die parabolische Extrapolation der Geschwindigkeitskonstanten bei 25° ergibt $k_{D_2O_2} = 1.12_5$ (D_2O_2 in D_2O). Theoretisch besser begründet ist wohl die Aufteilung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten auf die Molekelgattungen H_2O_2 , HDO_2 und D_2O_2 ; eine solche ist an die Voraussetzung geknüpft, daß die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen



gleich sind; das Zutreffen dieser Voraussetzung ist durch den monomolekularen Charakter unserer Messungsergebnisse bestätigt. Wir haben für die Gleichgewichtskonstanten beider Reaktionen den statistischen Wert 4 eingeführt, ferner den Wert 1 für die Gleichgewichtskonstante von $H_2O_2 + D_2O = D_2O_2 + H_2O$ und gelangen so zu $k_{HDO_2} = 1.19_5$ und $k_{D_2O_2} = 1.13$.

Mit

$$E = -2.303 R \frac{d \log \frac{k}{\sqrt{T}}}{d \frac{1}{T}}$$

berechnet sich die Aktivierungswärme für gewöhnliches Wasserstoffperoxyd zu $E = 12.960$ cal, für die Reaktion mit 90.7% Deuterium zu 12.940 cal. Da 1% in k rund 100 cal in E entspricht, liegt die Differenz weit innerhalb der Fehlergrenze. Unter diesen Umständen kann man für 8.34° C inter- bzw. extrapolieren: $k_{H_2O_2} = 0.419$; $k_{HDO_2} = 0.319$; $k_{D_2O_2} = 0.302$.

Die Sachlage ist also die, daß der Geschwindigkeitskoeffizient von D_2O_2 in D_2O merklich verschieden ist von dem Koeffizienten von H_2O_2 in H_2O , daß aber die Aktivierungswärmen gleich sind. Dieses Resultat ist deshalb bemerkenswert, weil die Verschiedenheit der Nullpunktsenergie den Meßfehler wohl merklich übersteigt.

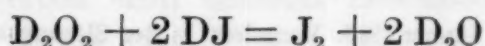
Daß die Geschwindigkeitskonstanten trotz Gleichheit der Aktivierungswärmen verschieden sind, hängt jedenfalls mit der Verschiedenheit der aktiven Bezirke in den beiden Molekeln zusammen (die Verschiedenheit der Massen gibt sehr wenig aus), zumal schon für das leichte Wasserstoffperoxyd das Bestehen solcher Bezirke anzunehmen ist, da sich nach bekanntem Ansatz der Stoßdurchmesser wesentlich zu klein ergibt.

Hinsichtlich der nach anderen Methoden untersuchten Kinetik von H_2O_2 führen wir zum Vergleiche an: E. ABEL³ (1920); $k = 2 \times 0.78 = 1.56$ (25°); LIEBHAFSKY³ $k = 1.38$ (25°, „analytische

Methode“) bzw. 1.42 (25°, „Sauerstoffentwicklungsmethode“); $k = 0.40$ (8.3°, von uns interpoliert).

Es sei darauf hingewiesen, daß die Streuung bei uns ebenso wie bei früheren Beobachtern die Empfindlichkeitsgrenze nicht unmerklich übersteigt; ob hiefür etwa ein katalytischer Einfluß des sich entwickelnden Sauerstoffes auf die Selbstzersetzung verantwortlich zu machen ist, bleibe dahingestellt.

Da die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



auf Grund der bekannten Mechanismen halb so groß ist wie die der Sauerstoffentwicklung durch J' , liefern unsere Ergebnisse gleichzeitig den Koeffizienten dieser Reaktion: 0.56₅ (25°).

Unser besonderer Dank gilt der Akademie der Wissenschaften, die uns durch Zuwendung von Mitteln aus dem TREITL-Fonds die Ausführung dieser Arbeit ermöglicht hat.

Was die Herstellung des schweren Wassers anbetrifft, sind wir Herrn Direktor Baurat Ing. E. HELLER, ferner Herrn Direktor Ing. R. BERON, den Städtischen Elektrizitätswerken in Wien und der Unterstation Weißgärber dieser Werke für die vielfache Unterstützung bei der Konzentrierung des schweren Wassers zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Ing. H. KLINGER danken wir für seine tatkräftige Hilfe bei der Gewinnung des schweren Wassers.

Untersuchungen über die Konzentration von D_2O in natürlichem Eis

Von

E. BARONI und A. FINK

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Eingelangt am 30. Jänner 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1935)

Der verhältnismäßig große Unterschied in den physikalischen Eigenschaften des leichten und des schweren Wassers — hier sei an den Schmelzpunkt und an den Dampfdruck gedacht — könnte bei Gletschern und Firnen und ebenso in Eishöhlen eine Anreicherung bzw. Verarmung an schwerem Wasser verursachen. Dieser Gedanke sollte durch Untersuchung verschiedenartiger Eisproben geprüft werden. Die Gewinnung des Materials erfolgte anfangs August 1934 unter Führung von A. EUCKEN und H. MARK mit Unterstützung der österreichisch-deutschen Wissenschaftshilfe im Berner Oberland (Jungfrauojoch, Jungfrau und Mönch), wobei solche Schnee- und Eislagen bevorzugt wurden, die durch ihr Alter oder verschiedenes klimatisches Schicksal eine Anreicherung am wahrscheinlichsten erscheinen ließen. Drei weitere Proben stammen aus der Rieseneishöhle des Tennengebirges (Salzburg). Insgesamt wurden zwölf Proben durch Dichtebestimmung auf ihren Gehalt an schwerem Wasser untersucht, wie folgend kurz beschrieben werden soll.

Da gewöhnliches Wasser die Verbindung D_2O im Verhältnis von 1 : 4500 enthält und die Dichte des schweren Wassers um ein Zehntel größer als die des leichten ist, mußte eine Meßmethode angewendet werden, die eine Bestimmung der sechsten bis siebenten Dezimale in der Dichte ermöglicht. Hierzu eignet sich die Wägung mit einem Pyknometer von ungefähr 250 cm^3 Inhalt auf einer üblichen analytischen Waage, vorausgesetzt, daß die Füllungen bei einer Temperaturkonstanz von 0.003°C vorgenommen werden.

Ausführung der Dichtebestimmung.

Reinigung der Wasserproben.

Der jeweils gewählte Schnee oder das Eis wurde in einem reinen, trockenen Gefäß an Ort und Stelle aufgetaut und je ein

halbes Liter davon in gut verschlossenen Glasflaschen aufbewahrt. Im Laboratorium wurden zunächst die Proben durch ein grobes Filter filtriert und hierauf in Schliffapparaturen aus Jenaer Glas destilliert. Die Destillationsgefäße waren sorgfältig gereinigt (Chromschwefelsäure, destilliertes Wasser) und mit reinem destilliertem Wasser, wie es im Laboratorium als Leitfähigkeitswasser für elektrische Messungen Anwendung findet, gedämpft. Dabei verwendeten wir zweckmäßig zwei Apparaturen, in denen jeweils die ersten bzw. zweiten und dritten Destillationen durchgeführt wurden. Zwischen jeder Destillation wurden die Kolben ausgespült und getrocknet. Die dreimal destillierten Proben wurden, wie oben beschrieben, in gereinigten Flaschen aus Jenaer Glas mit eingeschliffenem Stopfen aufbewahrt und möglichst schnell ausgewogen, um eine Verunreinigung durch allzulanges Stehen in den Glasgefäßen zu verhindern. Daß eine dreimalige Destillation ohne Zusatz eines Oxydationsmittels genügt, stellten wir erstens dadurch fest, daß eine weitere zweimalige Destillation keine Dichtenänderung ergab. Zweitens versuchten wir die Destillation mit Zusatz von Kaliumpermanganat; auch in diesem Falle erhielten wir die gleichen Werte. Es ist ja auch anzunehmen, daß Firn und Eis aus so hohen Lagen kaum Verunreinigungen aufweisen dürften.

Zu den Eichbestimmungen verwendeten wir zweimal destilliertes Wasser der Hausdestillation, also dreimal destilliertes Leitungswasser, das wir auch zum Ausspülen der Apparaturen und des Piknometers benützten.

Pyknometer.

Als Pyknometer wurde ein zweihalsiger Stehkolben¹ (250 cm³ Inhalt) aus Jenaer Glas verwendet. Die gleich hohen Hälse sind Kapillarröhrchen von 1½ mm lichter Weite, denen Glaskappen aufgeschliffen waren. Das Pyknometer wählten wir deshalb mit zwei Hälsen, um das umständliche Füllen und Entleeren des Kolbens mit nur einem Hals zu vermeiden. Durch Ansaugen an einem der beiden Kapillarrohre kann aber das Pyknometer leicht gefüllt werden; die Füllung wird in den gekühlten (10° C), eingestellten Thermostaten gebracht. Nach zwei bis drei Stunden, in welcher Zeit Temperaturangleichung eingetreten ist, werden die überschüssigen Tröpfchen an den Kapillaren durch Abstreichen

¹ Derartige Pyknometer verwendet seit langer Zeit Herr Dr. SCHWARZ am hiesigen Institut.

mit einem Filtrierpapier vorsichtig entfernt. Durch gleichzeitiges Aufdrücken beider Schliffkappen wird das Niveau des Wassers in den beiden Hälsen etwas gesenkt und dadurch ein Ausfließen oder Benetzen des Schliffes verhindert. Die Temperatur des Waagzimmers ist außerdem noch unter 18°C gehalten; es herrscht demnach im Pyknometer ein kleiner Unterdruck.

Temperaturkonstanz.

Als Temperaturbad wurde ein mit Petroleum gefüllter Thermostat von ungefähr 35 l Inhalt verwendet, der mit einem üblichen Regulator konstant gehalten wird und bei automatischer Rührung und gutem allseitigem Verschluß keine Wartung benötigt. Die Temperatur des Thermostaten mußte auf 0.001°C konstant sein. Einem Grad entspricht in diesem Temperaturgebiet (18°C) eine Dichteänderung von 0.02%. Wollte man daher noch die siebente Dezimale in der Dichte genau erhalten, so muß man etwa 0.005°C Temperaturschwankung ausschalten. Dies ist bei einer Temperaturkonstanz von 0.001° (höchstens 0.002°) sicher. Dementsprechend war die Temperatur des Thermostaten mit einem geeichten Thermometer eingestellt und konnte mittels eines in 0.01°C geteilten Beckmann-Thermometers kontrolliert werden.

Waage.

Die Wägungen führten wir auf einer mit 3 kg belastbaren, analytischen Waage durch. Da das gefüllte Pyknometer rund 300 g wiegt und bei dieser Belastung ein halber Skalenteil des Zeigerausschlages 0.0001 g entspricht, konnten nach der Schwingungsmethode noch 0.00005 g sicher erhalten werden. Die Reproduzierbarkeit der Füllungen setzt aber mit 0.0001 g eine Grenze. Daraus erhält man für die Dichte eine Genauigkeit von rund 2 an der siebenten Stelle oder etwas weniger als 0.0001%.

Aus der nachfolgenden Zusammenstellung ist die Reproduzierbarkeit der Füllungen leicht ersichtlich.

Pyknometer leer: 51.3815 g	Pyknometer mit Wasser: 304.4141 g
51.3815 g	304.4141 g
51.3815 g	304.4142 g

Zur Wägung des leeren Pyknometers wurde dieses an der Wasserstrahlpumpe trocken gesaugt; beim Herausnehmen aus dem Petroleumbad haben wir das Pyknometer mit Benzin abgewaschen und nach der üblichen Art vor der Wägung feucht und trocken

abgewischt und die Temperaturangleichung bei der Waage abgewartet.

Die einzelnen Messungen wurden nun so vorgenommen, daß das mit einem bestimmten Wasser gefüllte Pyknometer nach der ersten Wägung gleich wieder in den Thermostaten gebracht wurde und nach neuerlichem Auffüllen und Abwarten der Temperaturkonstanz zum zweitenmal gewogen wurde. In nachfolgender Tabelle sind nun die einzelnen Wägungen der mit 1—12 bezeichneten Proben und die Mittelwerte daraus angegeben. Es ergeben sich daher die relativen Dichten bei $18^\circ C$ und der prozentuelle Gehalt an schwerem Wasser gegenüber gewöhnlichem, das rund 0.02% D_2O enthält, wie aus den zwei letzten Rubriken der Tabelle ersichtlich ist. Über die Herkunft der Proben ist anschließend an die Tabelle eine kurze Erklärung gegeben, die die wichtigsten Angaben (Fundort, Beschaffenheit usw.) enthält.

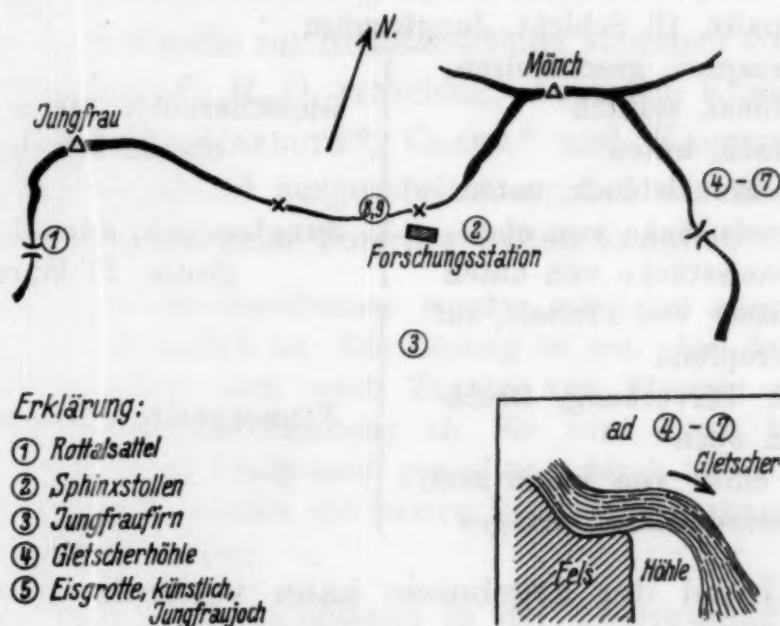


Fig. 1.

Tabelle.

Nr.	Gewicht des Pyknometers mit Wasser	Mittelwert	relative Dichte	Prozentgehalt D_2O über dem Normalen
1	304.4132			
	304.4132	304.4132	0.999996	-0.004
2	304.4138			
	304.4137	304.4137 ₅	0.999999	-0.001
3	304.4148			
	304.4150	304.4149	1.000004	+0.004
4	304.4132			
	304.4133	304.4132 ₅	0.999996	-0.004
5	304.4189			
	304.4191	304.4190	1.000019	+0.019

Nr.	Gewicht des Pykno- meters mit Wasser	Mittelwert	relative Dichte	Prozentgehalt D ₂ O über dem Normalen
6	304·4130			
	304·4131	304·4130 ₅	0·999996	—0·004
7	304·4127			
	304·4125	304·4126	0·999994	—0·006
8	304·4180			
	304·4178	304·4179	1·000015	+0·015
9	304·4149			
	304·4151	304·4150	1·000004	+0·004
10	304·4163			
	304·4162	304·4162 ₅	1·000010	+0·010
11	304·4180			
	304·4182	304·4181	1·000015	+0·015
12	304·4165			
	304·4164	304·4164 ₅	1·000010	+0·010

1 Wächte am Rottalsattel, 2 Tage alt, Oberfläche	
2 Eisgrotte im Sphinxstollen, Ausgang, Oberfläche	
3 Gletscherspalte, 12. Schicht, Jungfraufirn	
4 Großer Eiszapfen, geschmolzen	} Gletscherhöhle, 100 m nördlich des oberen Mönchjoches
5 Schneesublimat, seitlich	
6 Grundeisblock, unten	
7 Glasklarer Blau eisblock, unten	} Jungfraujoch, künstliche Eis- grotte, 20 Jahre
8 Oberflächeneisstücke von oben	
9 Oberflächeneisstücke von unten	
10 Schmelzwasser von Firsteis, auf Bodeneis tropfend	} Tennengebirge, Rieseneishöhle
11 15 m hoher Eisvorhang, Bruch- stücke von oben	
12 Trümmer eines von unten nach oben wachsenden Eisvorhanges	

Auf Grund der Ergebnisse kann vorläufig gesagt werden, daß tatsächlich eine Anreicherung (und zwar bei den Proben 5, 8, 10, 11 und 12 von 50—100% des normalen Gehaltes an D₂O) bzw. Verarmung festgestellt werden konnte. Um weitere Schlüsse aus derartigen Untersuchungen ziehen zu können, müßten vor allem viel mehr Proben untersucht werden, die bei systematischer Probennahme durch Absuchen von Gletschern oder Eishöhlen von Interesse sein dürften.

Wir möchten es nicht versäumen, auch an dieser Stelle Herrn Prof. H. MARK für die tatkräftige Unterstützung bei der Arbeit bestens zu danken.

Über Gossypol

Von

LEOPOLD SCHMID und SIEGMUND MARGULIES

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Eingelangt am 7. Februar 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1935)

Das Gossypol gelangt beim Auspressen der Baumwollsaamen in das Kottonöl und verursacht dessen Giftigkeit beim Genuß. Die toxischen Eigenschaften sind von CLARK¹ an Tierversuchen studiert worden. Sein Nachweis gelingt schon in Spuren durch Blutrotfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure. Es ist ein gelber Farbstoff, dessen Vorkommen ausschließlich auf die Baumwollsaamen beschränkt erscheint.

Die ersten Versuche zur Reindarstellung stammen von MARCHLEWSKI², der eine Formel $C_{13}H_{14}O_4$ vorschlug. Auch von KUHLMANN³ liegen Untersuchungen vor. CARRUTH⁴, CLARK⁵ und KARRER⁶ haben die Reindarstellung eingehend ausgearbeitet, so daß wir uns im wesentlichen an die Angaben jener Forscher halten konnten.

Die entfetteten Baumwollsaamen wurden mit Äther ausgezogen, worin Gossypol sehr leicht löslich ist. Die Lösung ist rot. Aus den eingeeengten Ätherauszügen scheidet sich nach Zugabe von Eisessig eine sehr gut kristallisierende Additionsverbindung ab. Sie wird durch heißes Wasser wieder in Gossypol und Essigsäure gespalten; durch Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther werden die letzten Fettsuren entfernt; dabei wird Gossypol kristallin erhalten.

Unsere erste Aufgabe bestand in der Überprüfung der Bruttoformel, da für eine solche verschiedene Angaben zu finden sind.

MARCHLEWSKI²: $C_{13}H_{14}O_4$ bzw. $C_{32}H_{34}O_{10}$;

CARRUTH⁴: $C_{30}H_{30}O_9$ bzw. $C_{30}H_{28}O_9$;

CLARK¹: $C_{30}H_{30}O_8$;

KARRER⁶: $C_{30}H_{30}O_8$;

TADROS⁷: $C_{30}H_{30}O_8$ bzw. $C_{30}H_{32}O_8$.

¹ CLARK, Journ. Biol. Chem. 75, 1927, S. 725.

² MARCHLEWSKI, J. prakt. Chem. 60, 1889, S. 84.

³ KUHLMANN, Compt. rend. 53, 1861, S. 444.

⁴ CARRUTH, Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 1918, S. 647.

⁵ CLARK, Journ. Biol. Chem. 75, 1927, S. 725; 76, 1928, S. 229; 77, 1928, S. 81; 78, 1928, S. 159.

⁶ KARRER, Helv. chim. Acta 15, 1932, S. 1204.

⁷ F. TADROS, Dissertation, Wien 1932.

Nr.	Gewicht des Pyknometers mit Wasser	Mittelwert	relative Dichte	Prozentgehalt D ₂ O über dem Normalen
6	304·4130			
	304·4131	304·4130 ₅	0·999996	—0·004
7	304·4127			
	304·4125	304·4126	0·999994	—0·006
8	304·4180			
	304·4178	304·4179	1·000015	+0·015
9	304·4149			
	304·4151	304·4150	1·000004	+0·004
10	304·4163			
	304·4162	304·4162 ₅	1·000010	+0·010
11	304·4180			
	304·4182	304·4181	1·000015	+0·015
12	304·4165			
	304·4164	304·4164 ₅	1·000010	+0·010

- | | |
|--|---|
| 1 Wächte am Rottalsattel, 2 Tage alt, Oberfläche | |
| 2 Eisgrotte im Sphinxstollen, Ausgang, Oberfläche | |
| 3 Gletscherspalte, 12. Schicht, Jungfraufirn | |
| 4 Großer Eiszapfen, geschmolzen | } Gletscherhöhle, 100 m nördlich des oberen Mönchjoches |
| 5 Schneesublimat, seitlich | |
| 6 Grundeisblock, unten | |
| 7 Glasklarer Blau eisblock, unten | } Jungfraujoch, künstliche Eisgrotte, 20 Jahre |
| 8 Oberflächeneisstücke von oben | |
| 9 Oberflächeneisstücke von unten | |
| 10 Schmelzwasser von Firsteis, auf Bodeneis tropfend | } Tennengebirge, Rieseneishöhle |
| 11 15 m hoher Eisvorhang, Bruchstücke von oben | |
| 12 Trümmer eines von unten nach oben wachsenden Eisvorhanges | |

Auf Grund der Ergebnisse kann vorläufig gesagt werden, daß tatsächlich eine Anreicherung (und zwar bei den Proben 5, 8, 10, 11 und 12 von 50—100% des normalen Gehaltes an D₂O) bzw. Verarmung festgestellt werden konnte. Um weitere Schlüsse aus derartigen Untersuchungen ziehen zu können, müßten vor allem viel mehr Proben untersucht werden, die bei systematischer Probennahme durch Absuchen von Gletschern oder Eishöhlen von Interesse sein dürften.

Wir möchten es nicht versäumen, auch an dieser Stelle Herrn Prof. H. MARK für die tatkräftige Unterstützung bei der Arbeit bestens zu danken.

Über Gossypol

Von

LEOPOLD SCHMID und SIEGMUND MARGULIES

Aus dem II. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Eingelangt am 7. Februar 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Februar 1935)

Das Gossypol gelangt beim Auspressen der Baumwollsaamen in das Kottonöl und verursacht dessen Giftigkeit beim Genuß. Die toxischen Eigenschaften sind von CLARK¹ an Tierversuchen studiert worden. Sein Nachweis gelingt schon in Spuren durch Blutrotfärbung mit konzentrierter Schwefelsäure. Es ist ein gelber Farbstoff, dessen Vorkommen ausschließlich auf die Baumwollsaamen beschränkt erscheint.

Die ersten Versuche zur Reindarstellung stammen von MARCHLEWSKI², der eine Formel $C_{13}H_{14}O_4$ vorschlug. Auch von KUHLMANN³ liegen Untersuchungen vor. CARRUTH⁴, CLARK⁵ und KARRER⁶ haben die Reindarstellung eingehend ausgearbeitet, so daß wir uns im wesentlichen an die Angaben jener Forscher halten konnten.

Die entfetteten Baumwollsaamen wurden mit Äther ausgezogen, worin Gossypol sehr leicht löslich ist. Die Lösung ist rot. Aus den eingeeengten Ätherauszügen scheidet sich nach Zugabe von Eisessig eine sehr gut kristallisierende Additionsverbindung ab. Sie wird durch heißes Wasser wieder in Gossypol und Essigsäure gespalten; durch Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther werden die letzten Fettsuren entfernt; dabei wird Gossypol kristallin erhalten.

Unsere erste Aufgabe bestand in der Überprüfung der Bruttoformel, da für eine solche verschiedene Angaben zu finden sind.

MARCHLEWSKI²: $C_{13}H_{14}O_4$ bzw. $C_{32}H_{34}O_{10}$;

CARRUTH⁴: $C_{30}H_{30}O_9$ bzw. $C_{30}H_{28}O_9$;

CLARK¹: $C_{30}H_{30}O_8$;

KARRER⁶: $C_{30}H_{30}O_8$;

TADROS⁷: $C_{30}H_{30}O_8$ bzw. $C_{30}H_{32}O_8$.

¹ CLARK, Journ. Biol. Chem. 75, 1927, S. 725.

² MARCHLEWSKI, J. prakt. Chem. 60, 1889, S. 84.

³ KUHLMANN, Compt. rend. 53, 1861, S. 444.

⁴ CARRUTH, Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 1918, S. 647.

⁵ CLARK, Journ. Biol. Chem. 75, 1927, S. 725; 76, 1928, S. 229; 77, 1928, S. 81; 78, 1928, S. 159.

⁶ KARRER, Helv. chim. Acta 15, 1932, S. 1204.

⁷ F. TADROS, Dissertation, Wien 1932.

Übereinstimmend mit den Ergebnissen von CLARK und KARRER machen auch unsere Analysen die Formel $C_{30}H_{30}O_8$ wahrscheinlich.

Eine ZEREWITINOFF-Bestimmung sollte einen Beitrag zur Funktion der Sauerstoffatome geben. Bei Raumtemperatur konnten 5, bei 80° 6 OH-Gruppen nachgewiesen werden.

Die Formel $C_{30}H_{30}O_8$ läßt auf eine ungesättigte Verbindung schließen. Bei der Hydrierung erfolgte die Wasserstoffaufnahme zuerst sehr rasch, bis eine Doppelbindung abgesättigt war, dann viel langsamer, bis schließlich 3 Mol H_2 eingetreten waren. Beim Vakuum-schmelzpunkt beginnt sich das Hydrogossypol bei 240° dunkel zu färben, und es zersetzt sich bei 320° im Kupferblock. Molekulargewichtsbestimmung ergibt 528.7 gegenüber der Berechnung von 524.3 für $C_{30}H_{30}O_8$. Auch für Hydrogossypol zeigt die ZEREWITINOFF-Bestimmung bei Raumtemperatur 5, bei 80° 6 OH-Gruppen an.

Zum Unterschied vom Gossypol gibt das Hydrogossypol keine Anlagerungsverbindung mit Essigsäure.

Der Hydrokörper schien einerseits geeignet, durch Darstellung funktioneller Abkömmlinge zur Sicherung der Bruttoformel Beiträge zu liefern, andererseits war er ein Ausgangsmaterial für weitere Abbauversuche.

Ein Azetylkörper, Zersetzungspunkt 235°, war durch Umsetzung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin leicht zugänglich. Es waren 6 Acetylgruppen eingetreten, wie eine Verbrennung und Mikroazetylbestimmung erwiesen. Methylierungsversuche mit Diazomethan waren zur Ermittlung der Sauerstofffunktionen nicht auszuwerten, da erstens die Methylierung nur zu einem Gehalt von 17.5% CH_3O geführt hatte und gleichzeitig Stickstoff im Reaktionsprodukt nachzuweisen war.

Durch Umsetzung von Gossypol mit *o*-Phenylendiamin konnte KARRER⁶ eine Chinoxalinverbindung darstellen, die zwei benachbarte CO-Gruppen annehmen läßt. Unser Versuch, aus dem Hydrogossypol eine ähnliche Verbindung darzustellen, ergab, daß nur 1 Mol H_2O ausgetreten war.

Bei den folgenden tiefer gehenden Umsetzungen wurde das Hydrogossypol verwendet.

In sechs Versuchen zu je 0.5 g wurden Zinkstaubdestillationen ausgeführt. Bei jedem Versuch konnten wir einen Kohlenwasserstoff I, Kochpunkt 140—150°/12 mm, nachweisen. Bei zwei Versuchen war auch zwischen 180—190°/12 mm in Spuren ein gelbes, bald zu Kristallen erstarrendes Öl II übergegangen. Die Analyse von II läßt auf

eine sauerstoffhaltige Verbindung schließen. Da II nicht immer nachzuweisen war, ist ihr Auftreten vielleicht in der nicht genügenden Reduktion des Ausgangsmaterials begründet. I stand für weitere Versuche in der Menge von 0.1 g zur Verfügung. I gab kein Pikrat, kein Styphnat, weder eine 2, 7-Dinitroanthrachinonverbindung noch ein Dinitrobenzoat.

Analyse: 91.10% C, 9.00% H, Mol-Gew. 194.4. Refraktion in Benzol 0.3465. Die Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure ist blutrot. Dies ist deshalb bemerkenswert, weil auch Gossypol und Hydrogossypol diese Erscheinung zeigen.

Literaturstudium gab Hinweise, daß I ein β -Isoamyl-naphthalin sein könnte; allerdings mit der Einschränkung, daß I kein Pikrat gab, während für β -Isoamyl-naphthalin ein solches vom Schmelzpunkt 110 bis 112° beschrieben ist. Wir stellten uns zu Vergleichszwecken diesen Kohlenwasserstoff nach Angaben von Roux⁸ dar. Ergebnislose Versuche, daraus ein Pikrat, Styphnat, Dinitrobenzoat und eine 2, 7-Dinitroanthrachinonverbindung zu bereiten, veranlassen uns, die Angaben^{8, 9, 10} dahin zu berichtigen, daß β -Isoamyl-naphthalin kein Pikrat gibt. Der Schmelzpunkt 110—112° läßt es möglich erscheinen, daß jene Autoren^{8, 10} unreine Pikrinsäure in Händen hatten.

Der synthetische Kohlenwasserstoff gab mit I Übereinstimmung bezüglich Analyse, Mol-Gew.-Bestimmung, Siedepunkt, Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und Refraktion. Da nun eine sichere Identifizierung von I für das Gossypolproblem von Bedeutung ist, so war uns daran gelegen, an einem kristallinen Abkömmling durch Mischprobe den Befund zu stützen. Nach verschiedenen Versuchen am synthetischen Produkt, die hier nicht näher beschrieben werden sollen, war uns ein kristallines Bromderivat für den Vergleich zugänglich. Sein Schmelzpunkt war 70—72°. In gleicher Weise läßt sich I bromieren; auch dessen Schmelzpunkt lag bei 70—72°. Mischprobe 68—71°. Somit ist I als β -Isoamyl-naphthalin identifiziert.

Die Bruttoformel des β -Isoamyl-naphthalins ist $C_{15}H_{18}$. Somit ist die Lage von 15 C-Atomen festgelegt. Für den Fall, daß zwei Isoamyl-naphthaline am Hydrogossypolaufbau beteiligt sind, wäre eine Aussage über 30 C-Atome möglich.

Schließlich wurde das Hydrogossypol mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung oxydiert. Während der Reaktion war deutlich

⁸ ROUX, Ann. chim. (6) 12, S. 319.

⁹ BEILSTEIN'S Handbuch, 4. Auflage, Bd. V, System Nr. 478 a.

¹⁰ ODDO BARABINI, Gazz. chim. 20, 1890, S. 719.

Aldehydgeruch zu spüren, ohne daß ein solcher hätte gefaßt werden können. An flüchtigen Oxydationsprodukten war eine zwischen 70 und 80°/12 mm destillierende Fraktion nachzuweisen, die durch Äquivalentgewichtsbestimmung und Herstellung des *p*-Bromazetophenonesters (Schmelzpunkt und Mischprobe 64—65°) als *n*-Buttersäure erkannt wurde.

Nach Abtrennung der Buttersäure verblieb ein nicht destillierbarer Rückstand, der mit 15%igem H₂O₂ weiteroxydiert wurde. Auch dabei wurde noch eine geringe Menge Buttersäure gebildet, neben Spuren einer zwischen 130 und 140°/12 mm destillierenden Fraktion, die zu Kristallen erstarrte.

Der Rückstand wurde nun weiter mit 30%igem H₂O₂ oxydiert. Im Destillat waren die gleichen Kristalle nachzuweisen. Ausbeute 20 mg, womit eine Identifizierung nicht möglich war. Verbindungscharakter ist der einer Säure.

Das nicht destillierbare Reaktionsprodukt zersetzte sich im Vakuumröhrchen bei 170°, nach Sintern bei 155°. Eine Mol-Gew.-Bestimmung ergab 483 bzw. 498. Die Titration läßt eine zweibasische Säure annehmen. Weitere Versuche zur Darstellung funktioneller Derivate scheiterten an Substanzmangel. Wir wollen daher auf Grund der analytischen Befunde allein keine Formel in Vorschlag bringen, sondern diese Frage mit neuem Ausgangsmaterial weiterbearbeiten.

Beschreibung der Versuche.

Reindarstellung⁷.

10 kg Bauwollsamens aus ägyptischer Ernte des Jahres 1932 wurden zerkleinert und mit Petroläther, Kochpunkt 60°, entfettet. Diesen entzogen wir das Gossypol mit Äther, der sich dabei rot anfärbt. Der Ätherauszug wurde auf 150 cm³ eingengt und mit 50 cm³ Eisessig versetzt. Es fällt ein lichtgelbes kristallisiertes Produkt aus. Dieses nahmen wir mit Alkohol auf und behandelten die Lösung mit Wasserdampf. Dabei spaltet sich die Essigsäure ab, während das Gossypol ausfällt. Das getrocknete Gossypol wurde in Äther gelöst, um es daraus mit Petroläther auszufällen. Nach dreimaligem Umlösen aus Äther - Petroläther zeigten die Kristalle im Vakuumröhrchen den konstanten Zersetzungspunkt 184°. Ausbeute 20 g. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben Spuren von Gossypol eine blutrote Färbung. FEHLINGSche Lösung wird in der Wärme reduziert. Alkalische Lösungen werden schon an der Luft oxydiert.

4·485 mg Substanz gaben 11·457 mg CO₂ und 2·343 mg H₂O.

Ber. für C₃₀H₃₀O₈: C 69·48, H 5·83 %.

Gef.: C 69·67, H 5·97 %.

0·1220 g Substanz, in Pyridin gelöst, gaben (ZEREWITINOFF) 27·9 cm³ Methan, 18°/753 mm, nach Umsetzung bei 80° 31·8 cm³ Methan, 18°/753 mm.

Ber. für C₃₀H₂₆O₃(OH)₅: OH 16·40 %; für C₃₀H₂₄O₂(OH)₆: OH 19·70 %.

Gef.: OH 16·27 und 18·50 %.

Das zurückgewonnene Gossypol hatte nach dem Umfällen aus Äther - Petroläther wieder den Zersetzungspunkt 184°.

Hydrierung⁷.

2·105 g Gossypol wurden in 100 cm³ absolutem Alkohol gelöst und mit 20%iger Palladiumkohle versetzt. 100 cm³ H₂ nahm die Lösung in einer Stunde auf; die restlichen 195 cm³ H₂ waren erst nach 35 Stunden aufgenommen. Berechnet für drei Doppelbindungen 274 cm³ H₂. Hierauf wurde die Lösung filtriert, auf etwa 30 cm³ eingengt und in 1000 cm³ schwach angesäuertes Wasser eingegossen. Der ausgefallene lichtgelbe Niederschlag wurde filtriert und getrocknet. Nach Lösen in Äther und Ausfällen mit Petroläther erhielten wir ein kristallines Produkt, das sich im Vakuumröhrchen bei 320° zersetzte, nachdem schon von 240° an eine Dunkelfärbung zu bemerken war.

Das Hydrogossypol zeigt ebenfalls die charakteristische Blutrotfärbung mit konzentrierter H₂SO₄.

4·576 mg Substanz gaben 11·468 mg CO₂ und 2·728 mg H₂O

4·785 mg „ „ 11·950 mg CO₂ „ 2·826 mg H₂O.

Ber. für C₃₀H₃₆O₈: C 68·66, H 6·92 %.

Gef.: C 68·36, 68·17, H 6·67, 6·61 %.

0·959 mg Substanz gaben in 14·93 mg Tetrahydro- α -dizyklopentadienon-3 gelöst (PIRSCH¹¹), eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von 6·90°.

Ber. für C₃₀H₃₆O₈: Mol-Gew. 524·3.

Gef.: 528·7.

0·1267 g Substanz, in Pyridin gelöst, gaben (ZEREWITINOFF) 29 cm³ Methan, 16°/753 mm, nach Umsetzung bei 80° 33 cm³ Methan, 16°/753 mm.

0·1053 g Substanz, in Pyridin gelöst, gaben 25·2 cm³ Methan, 18°/753 mm, nach Umsetzung bei 80° 29·6 cm³ Methan, 18°/753 mm.

Ber. für C₃₀H₃₁O₃(OH)₅: OH 16·40 %, für C₃₀H₃₀O₂(OH)₆: OH 19·70 %.

Gef.: OH 16·37, 18·62, 16·99, 19·96 %.

Das zurückgewonnene Hydrogossypol zersetzt sich im Vakuumröhrchen bei 320°, nach Sinterung bei 240°.

¹¹ PIRSCH, Ber. D. ch. G. 67, 1934, S. 1115.

Azetylierung des Hydrogossypols.

0.130 g Hydrogossypol wurden in 3 cm³ Pyridin gelöst und mit 1 cm³ Essigsäureanhydrid versetzt. Nach Stehen über Nacht ließen wir das Reaktionsprodukt im Vakuum eindunsten. Der Rückstand wurde sodann aus Methanol umgelöst. In einem zweiten Versuch lösten wir 0.1 g Hydrogossypol in 3 cm³ Pyridin, versetzten die Lösung mit 1 cm³ Essigsäureanhydrid und erhitzen sie kurze Zeit zum Sieden. Das Reaktionsprodukt wurde über Nacht stehengelassen und dann auf Eis gegossen, filtriert, getrocknet und aus Methanol umgelöst.

Im Vakuumröhrchen zeigten die aus beiden Versuchen sowie die aus den Mutterlaugen erhaltenen Azetylprodukte allein und auch bei der Mischprobe den gleichen Zersetzungspunkt von 235°.

Mikroazetylbestimmung nach PREGL:

2.923 mg Substanz verbrauchten 2.41 cm³ 1/100 n Natronlauge

3.970 mg Substanz „ 3.22 cm³ 1/100 n Natronlauge.

Ber. für 6 Azetylgruppen: 33.58 % Azetyl

„ „ 5 „ 27.99 % „

„ „ 7 „ 39.20 % „

Gef.: 34.77, 34.89 % Azetyl.

4.271 mg Substanz gaben 10.153 mg CO₂ und 2.447 mg H₂O.

Ber. für C₄₂H₄₈O₁₄: C 64.95, H 6.20 %.

Gef.: C 64.84, H 5.40 %.

Zinkstaubdestillation.

0.5 g Hydrogossypol wurden mit der 20fachen Menge Zinkstaub gut verrieben; der Mischung wurde in einem Verbrennungsrohr eine 15 cm lange Schicht aus reinem Zinkstaub vorgelegt. Das ganze wurde in einem mit KMnO₄ gewaschenen Wasserstoffstrom auf schwache Rotglut so lange erhitzt, als ein Destillat übergang. Das Reaktionsprodukt war ölig und erstarrte in der Kälte teilweise. Beim Auflösen in Äther zeigte es grüne Fluoreszenz. Nach dem Verdampfen des Äthers destillierte bei 140°/12 mm ein lichtgelbes Öl (I), Ausbeute 0.02 g. Eine zweite Fraktion (II) ging bei 180°/12 mm über. Es wurden sechs Zinkstaubdestillationen mit je 0.5 g ausgeführt und die Reaktionsprodukte gemeinsam aufgearbeitet. Beide Fraktionen wurden zur weiteren Reinigung mehrfach im Vakuum destilliert.

II war in Äther schwer löslich und wurde durch Waschen mit eisgekühltem Äther weitergereinigt. Nach nochmaliger Destillation lag der Schmelzpunkt bei 234—238°.

0.930 mg Substanz gaben 2.970 mg CO₂ und 0.595 mg H₂O.

Gef.: C 87.1 %, H 7.16 %.

I wurde durch Destillation bei $140^{\circ}/12\text{ mm}$ gereinigt. Ausbeute 0.1 g . Mit konzentrierter H_2SO_4 tritt Rotfärbung auf.

4.850 mg Substanz gaben 16.200 mg CO_2 und $3.903\text{ mg H}_2\text{O}$.

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$: C 90.86 , H 9.15% .

Gef.: C 91.10 , H 9.00% .

1.104 mg Substanz gaben, in 13.67 mg Isokamphan gelöst (PIRSCH¹²) eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von 18.5° .

Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$: Mol-Gew. 198.14 .

Gef.: 194.4 .

Molekularrefraktion in Benzol = 0.3465 .

Das für Vergleichszwecke benötigte β -Isoamyl-naphthalin stellten wir nach den Angaben von Roux⁸ dar; dieses zeigt in Benzol eine Molekularrefraktion von 0.3472 .

Bromierung.

0.5 g synthetisches β -Isoamyl-naphthalin wurden auf dem Wasserbade tropfenweise mit Brom versetzt. Nachdem die Hauptreaktion vorbei war, gaben wir etwas Eisenpulver und dann wieder Brom zu. Es setzte neuerlich heftige Bromwasserstoffentwicklung ein; mit dem Bromzusatz wurde so lange fortgefahren, bis die Entwicklung aufhörte. Das überschüssige Brom konnte im Vakuum entfernt werden. Der Rückstand wurde in Äther gelöst, filtriert und mit Natriumkarbonat ausgeschüttelt. Eine anschließende Destillation gab nach einem Vorlauf bei $100^{\circ}/0.4\text{ mm}$ zwischen 135 und $140^{\circ}/0.4\text{ mm}$ ein farbloses Öl, das bald zu Kristallen erstarrte. Im Vakuumrohr lag der Schmelzpunkt bei $70-72^{\circ}$. Es blieb ein dunkler Destillationsrückstand, der nicht weiter untersucht wurde.

Aus dem Zinkstaubdestillat erhaltenes I wurde in gleicher Weise behandelt; die Bromierung führte zur gleichen Verbindung vom Schmelzpunkt $70-72^{\circ}$. Mischprobe: Erweichen bei 68° , klar geschmolzen bei 71° . Auch bei I war nach der Bromierung ein Destillationsrückstand von gleichen Eigenschaften zu beobachten.

Oxydation mit H_2O_2 .

1 g Hydrogossypol wurde in 90 cm^3 verdünnter Natronlauge gelöst und in der Kälte allmählich mit 36 cm^3 10% igem Wasserstoffperoxyd versetzt. Die ursprünglich braune Lösung erwärmt sich und wird dann langsam heller. Gleichzeitig war ein schwacher Aldehydgeruch zu spüren. Nach Stehen über Nacht zerstörten wir noch vorhandenes

¹² PIRSCH, Ber. D. ch. G. *66*, 1933, S. 1694.

H_2O_2 durch Kochen. Beim Zusatz von verdünnter Salzsäure fällt ein lichtgelber Niederschlag aus; Buttersäure ist am Geruch deutlich wahrzunehmen. Das ganze wurde in Äther aufgenommen, und nach dem Verjagen des Äthers destilliert. Bei $80^\circ/12\text{ mm}$ ging eine nach Buttersäure riechende Flüssigkeit über. Ausbeute 0.03 g.

10.33 mg verbrauchten 11.54 cm^3 1/100 n Natronlauge.

Ber. für $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$: 11.73 cm^3 1/100 n Natronlauge.

Schmelzpunkt des *p*-Bromazetophenonesters $64\text{--}65^\circ$. Mischprobe $64\text{--}65^\circ$.

Der Destillationsrückstand wurde in 40 cm^3 verdünnter Natronlauge gelöst, mit 36 cm^3 15%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und in gleicher Weise wie oben aufgearbeitet. Außer Spuren von Buttersäure war diesmal ein bei $130^\circ/12\text{ mm}$ destillierendes Öl zu beobachten, das bald kristallisierte. Infolge geringer Ausbeute (0.02 g) konnten wir es nicht weiter untersuchen.

Der Destillationsrückstand wurde nunmehr mit Perhydrol wie oben weiter oxydiert. Nach Ansäuern, Ausäthern und Destillieren waren wieder bei $130^\circ/12\text{ mm}$ die gleichen Kristalle in Spuren zu bemerken; die Hauptmenge war nicht destillierbar. Der Rückstand wurde in verdünnter Lauge gelöst, mit HCl gefällt und in Äther aufgenommen. Beim Ausschütteln mit NaHCO_3 -Lösung geht alles in diese. Beim Ansäuern fallen weiße Flocken aus, die in Alkohol, Äther, Azeton leicht, in Benzol aber schwer löslich sind. Durch Aufnahme in Lauge und Fällern mit Säure, ferner nach Umfällen aus Alkohol durch Wasserzusatz lag der Zersetzungspunkt sehr unscharf bei 170° , nachdem schon von 155° an ein Sintern zu beobachten war.

6.300 mg Substanz verbrauchten 2.33 cm^3 1/100 n NaOH

8.481 mg " " " 3.18 cm^3 1/100 n NaOH

1 mg Substanz entspricht 0.148 bzw. 0.150 mg NaOH

0.0237 g und 0.0295 g Substanz gaben, in 12.354 g Phenol gelöst, eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von 0.29° und 0.35° .

Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$: Mol-Gew. 490.2.

Gef.: 483 und 498.

3.770 mg Substanz gaben 8.317 mg CO_2 und $1.841\text{ mg H}_2\text{O}$

4.609 mg " " " 10.110 mg CO_2 und $2.600\text{ mg H}_2\text{O}$.

Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$: C 61.19, H 6.17%.

Gef.: C 60.17, 59.84, H 5.46, 6.26%.

Die Umwandlung der Dialkylidenzyklohexanone in die isomeren Dialkylphenole

I. Dibenzalzyklohexanon 2, 6-Dibenzylphenol

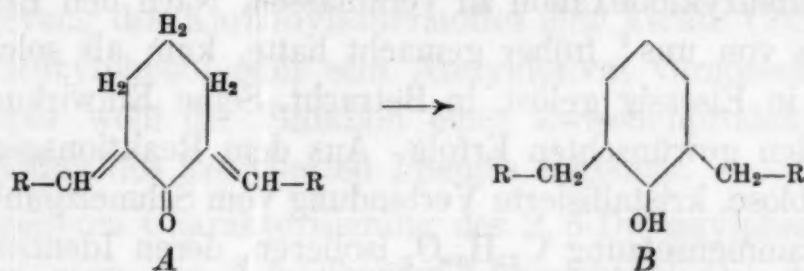
Von

RICHARD WEISS und JOSEF EBERT

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingelangt am 12. Februar 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Februar 1935)

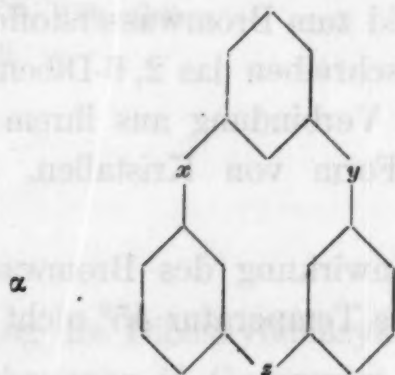
Wenn in einer organischen Verbindung durch Verlagerungen von Doppelbindungen die Bildung eines Benzolringes erreicht werden kann, tritt in der Regel eine solche Isomerisierung von selbst ein. Um so bemerkenswerter ist es, daß von den Dialkylidenzyklohexanon¹en *A*



noch nicht über derartige Umlagerungen zu 2, 6-Dialkylphenolen *B* berichtet worden ist.

Da durch die leichte Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials sich hier ein bequemer neuer Weg für die Darstellung von Körpern des Typus *B*¹ zu ergeben schien, haben wir uns entschlossen, die Ausführbarkeit dieser Reaktion zu überprüfen.

¹ Die Notwendigkeit, ein solches Verfahren auszuarbeiten, ergab sich bei einer Reihe von Versuchen, mit welchen der eine von uns beiden schon seit geraumer Zeit beschäftigt ist und die die Gewinnung von Körpern der Struktur α bezwecken.



Die in dieser Formel mit *x*, *y* und *z* bezeichneten Verkettungen der Benzolkerne sollen durch zweiwertige Atome (O oder S) oder Atomgruppen wie $-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$ usw. erreicht werden.

H₂O₂ durch Kochen. Beim Zusatz von verdünnter Salzsäure fällt ein lichtgelber Niederschlag aus; Buttersäure ist am Geruch deutlich wahrzunehmen. Das ganze wurde in Äther aufgenommen, und nach dem Verjagen des Äthers destilliert. Bei 80°/12 mm ging eine nach Buttersäure riechende Flüssigkeit über. Ausbeute 0·03 g.

10·33 mg verbrauchten 11·54 cm³ 1/100 n Natronlauge.

Ber. für C₄H₈O₂: 11·73 cm³ 1/100 n Natronlauge.

Schmelzpunkt des *p*-Bromazetophenonesters 64—65°. Mischprobe 64—65°.

Der Destillationsrückstand wurde in 40 cm³ verdünnter Natronlauge gelöst, mit 36 cm³ 15%igem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und in gleicher Weise wie oben aufgearbeitet. Außer Spuren von Buttersäure war diesmal ein bei 130°/12 mm destillierendes Öl zu beobachten, das bald kristallisierte. Infolge geringer Ausbeute (0·02 g) konnten wir es nicht weiter untersuchen.

Der Destillationsrückstand wurde nunmehr mit Perhydrol wie oben weiter oxydiert. Nach Ansäuern, Ausäthern und Destillieren waren wieder bei 130°/12 mm die gleichen Kristalle in Spuren zu bemerken; die Hauptmenge war nicht destillierbar. Der Rückstand wurde in verdünnter Lauge gelöst, mit HCl gefällt und in Äther aufgenommen. Beim Ausschütteln mit NaHCO₃-Lösung geht alles in diese. Beim Ansäuern fallen weiße Flocken aus, die in Alkohol, Äther, Azeton leicht, in Benzol aber schwer löslich sind. Durch Aufnahme in Lauge und Fällen mit Säure, ferner nach Umfällen aus Alkohol durch Wasserezusatz lag der Zersetzungspunkt sehr unscharf bei 170°, nachdem schon von 155° an ein Sintern zu beobachten war.

6·300 mg Substanz verbrauchten 2·33 cm³ 1/100 n NaOH

8·481 mg " " 3·18 cm³ 1/100 n NaOH

1 mg Substanz entspricht 0·148 bzw. 0·150 mg NaOH

0·0237 g und 0·0295 g Substanz gaben, in 12·354 g Phenol gelöst, eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von 0·29° und 0·35°.

Ber. für C₂₅H₃₀O₁₀: Mol-Gew. 490·2.

Gef.: 483 und 498.

3·770 mg Substanz gaben 8·317 mg CO₂ und 1·841 mg H₂O

4·609 mg " " 10·110 mg CO₂ und 2·600 mg H₂O.

Ber. für C₂₅H₃₀O₁₀: C 61·19, H 6·17%.

Gef.: C 60·17, 59·84, H 5·46, 6·26%.

Die

Dop
tritt
bemnoch
richthier
Typu
barkbei e
seit g
StrukBenzo
wie —

Die Umwandlung der Dialkylidenzyklohexanone in die isomeren Dialkylphenole

I. Dibenzalzyklohexanon 2, 6-Dibenzylphenol

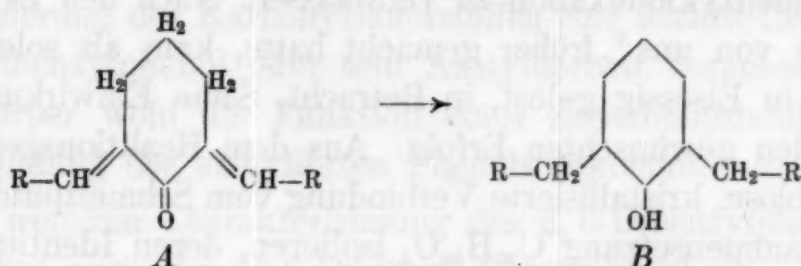
Von

RICHARD WEISS und JOSEF EBERT

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingelangt am 12. Februar 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 14. Februar 1935)

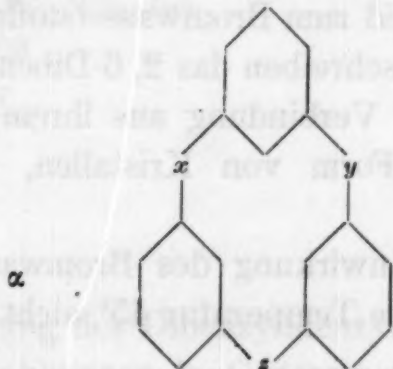
Wenn in einer organischen Verbindung durch Verlagerungen von Doppelbindungen die Bildung eines Benzolringes erreicht werden kann, tritt in der Regel eine solche Isomerisierung von selbst ein. Um so bemerkenswerter ist es, daß von den Dialkylidenzyklohexanonen *A*



noch nicht über derartige Umlagerungen zu 2, 6-Dialkylphenolen *B* berichtet worden ist.

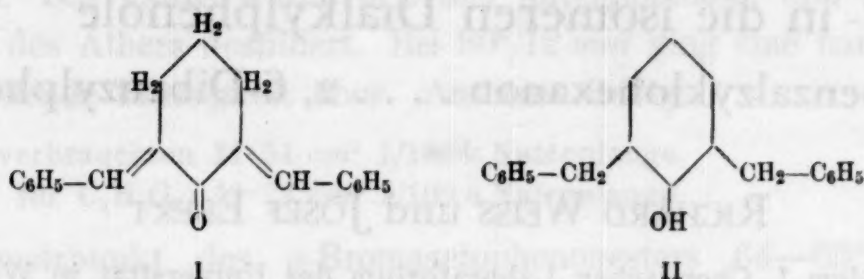
Da durch die leichte Zugänglichkeit des Ausgangsmaterials sich hier ein bequemer neuer Weg für die Darstellung von Körpern des Typus *B*¹ zu ergeben schien, haben wir uns entschlossen, die Ausführbarkeit dieser Reaktion zu überprüfen.

¹ Die Notwendigkeit, ein solches Verfahren auszuarbeiten, ergab sich bei einer Reihe von Versuchen, mit welchen der eine von uns beiden schon seit geraumer Zeit beschäftigt ist und die die Gewinnung von Körpern der Struktur α bezwecken.



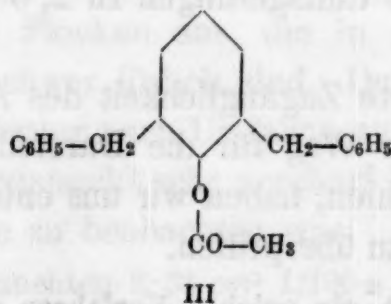
Die in dieser Formel mit *x*, *y* und *z* bezeichneten Verkettungen der Benzolkerne sollen durch zweiwertige Atome (O oder S) oder Atomgruppen wie $-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NH}-$ usw. erreicht werden.

Als erstes Versuchsmaterial sollte das Dibenzylidenzyklohexanon (I) dienen und in das 2,6-Dibenzylphenol (II) übergeführt werden.



Dieses erhielten W. F. SHORT und M. L. STEWART² neben Benzylphenyläther und 2-Benzylphenol aus Benzylchlorid und Natriumphenolat. Andere Angaben sind in der Literatur nicht vorhanden.

Zur Erreichung unseres Zieles waren wir gezwungen, ein Reagens zu ermitteln, das imstande ist, die Verlagerungen der Doppelbindungen im Dibenzylidenzyklohexanon zu veranlassen. Nach den Erfahrungen, die der eine von uns³ früher gemacht hatte, kam als solches Bromwasserstoff, in Eisessig gelöst, in Betracht. Seine Einwirkung bei 55° hatte auch den gewünschten Erfolg. Aus dem Reaktionsgemenge ließ sich eine farblose, kristallisierte Verbindung vom Schmelzpunkt 74—77° und der Zusammensetzung $C_{22}H_{20}O_2$ isolieren, deren Identität mit dem 2,6-Dibenzylphenylazetat (III)



durch ihre Verseifbarkeit zum 2,6-Dibenzylphenol (II) erwiesen wurde. Die Ausbeute an dem Azetylderivat (III) ließ sich noch durch einen Zusatz von Essigsäureanhydrid zum Bromwasserstoffeisessig erhöhen.

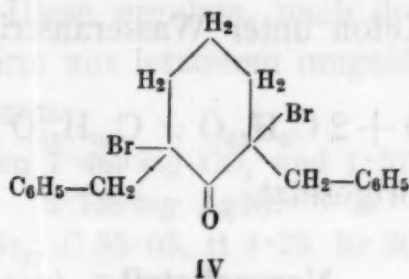
SHORT und STEWART beschreiben das 2,6-Dibenzylphenol als Flüssigkeit. Wir erhielten diese Verbindung aus ihrem Azetat (III) nach gründlicher Reinigung in Form von Kristallen, die unterhalb 30° schmolzen.

Wenn wir bei der Einwirkung des Bromwasserstoffes auf das Dibenzylidenzyklohexanon die Temperatur 45° nicht übersteigen ließen,

² Journ. Chem. Soc. London, 1929, S. 553—559.

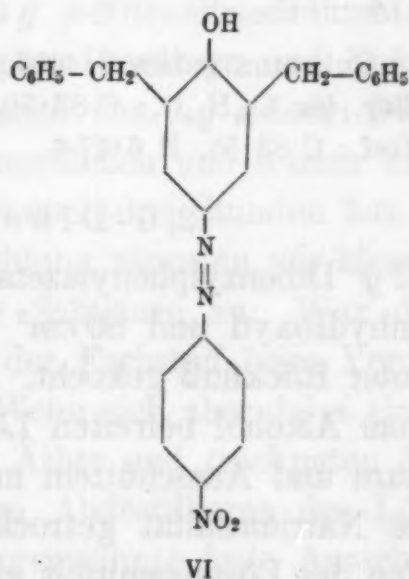
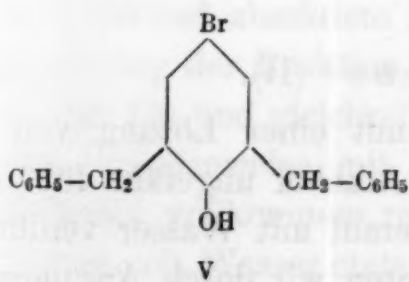
³ R. WEISS, K. GROBSTEIN und R. SAUERMANN, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 304.

so schied sich beim Erkalten des Gemenges eine bromhaltige Verbindung der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}OBr_2$ aus. Bei der zu ihrer Bildung führenden Anlagerung der beiden Bromwasserstoffmoleküle an das ungesättigte Keton trat offenbar das Halogen, der allgemeinen Erfahrung entsprechend, an die der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatome.



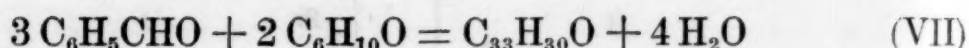
Das so entstandene 2,6-Dibenzyl-2,6-dibromcyclohexanon (IV) läßt aber durch Wiederabspaltung zweier Moleküle Bromwasserstoff und Enolisierung des Carbonylsauerstoffes eine leichte Überführung in das 2,6-Dibenzylphenol oder sein Azetylderivat voraussehen, so daß diesem Körper wohl die Funktion eines Zwischenproduktes bei der direkten Bildung des azetylierten Phenols zukommt.

Zur weiteren Charakterisierung des 2,6-Dibenzylphenols stellten wir aus ihm noch das 2,6-Dibenzyl-4-bromphenol (V) dar, das bei 74–77° schmolz, und führten es auch durch Einwirkung von diazotiertem *p*-Nitroanilin in 3,5-Dibenzyl-4-oxy-4'-nitroazobenzol (VI) über, dessen rote Kristalle sich bei 169–171° verflüssigten.



Zur Darstellung des Dibenzylidenzyklohexanons ließen wir Benzaldehyd und Cyclohexanon in Gegenwart von alkoholischem Kaliumhydroxyd zuerst nach den Angaben der Literatur aufeinander einwirken. Mit dem gleichen Erfolg kann man auch, wie wir uns überzeugten,

trockenes Chlorwasserstoffgas als Kondensationsmittel anwenden. Als wir jedoch die Komponenten in einer gegen die Literaturangabe etwas abgeänderten Weise durch alkoholische Kalilauge zur Reaktion bringen wollten, entstand eine Verbindung (VII) vom Schmelzpunkt 172 bis 175°, deren Analyse Zahlen ergab, die mit den für die Formel $C_{33}H_{30}O$ berechneten übereinstimmten. Zu ihrer Bildung vereinigten sich also der Aldehyd mit dem Keton unter Wasseraustritt nach der folgenden Gleichung:



Die Arbeit wird fortgesetzt.

Versuchsteil.

2,6-Dibenzylphenylazetat (III).

15 g Dibenzyldienzyklohexanon wurden mit 15 cm³ einer frisch bereiteten, gesättigten Bromwasserstoff-Eisessig-Lösung und 9 cm³ Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr zehn Stunden im Wasserbad auf 52—55° erhitzt. Das hierauf durch Eingießen in Wasser erhaltene Gemenge schüttelten wir mit einer Mischung von Äther und Azeton aus. Die so bereitete, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterließ nach dem Verjagen des Lösungsmittels auf dem Wasserbad einen Rückstand, der bei der Destillation eine unter 10 mm zwischen 237 und 240° übergehende Fraktion lieferte. Sie ergab, aus Alkohol, Eisessig oder Ligroin gereinigt, nadelförmige Kristalle vom Schmelzpunkt 74—77°.

0.1308 g Substanz gaben 0.4005 g CO₂ und 0.0721 g H₂O.

Ber. für $C_{22}H_{20}O_2$: C 83.50, H 6.38%.

Gef.: C 83.51, H 6.17%.

2,6-Dibenzylphenol (II).

2 g Dibenzylphenylazetat wurden mit einer Lösung von 24 g Kaliumhydroxyd und 80 cm³ absolutem Alkohol ungefähr fünf Stunden unter Rückfluß gekocht. Aus der hierauf mit Wasser verdünnten und vom Alkohol befreiten Lösung trennten wir durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther das Phenol ab. Die durch geglühtes Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterließ nach dem Abdampfen des Lösungsmittels einen öligen Rückstand, der unter 10 mm Druck bei 235—238° übergang. Nach mehrfacher Destillation erstarrte der Körper beim Anreiben.

3.220 mg Substanz gaben 10.289 mg CO₂ und 1.985 mg H₂O.

Ber. für $C_{20}H_{18}O$: C 87.55, H 6.62%.

Gef.: C 87.15, H 6.90%.

2,6-Dibenzyl-2,6-dibromzyklohexanon (IV).

Wenn das wie bei der Darstellung des 2,6-Dibenzylphenylazetats beschickte Einschmelzrohr auf eine 40° nicht übersteigende Temperatur 8—10 Stunden im Wasserbad erhitzt wurde, trat nicht, wie dort beschrieben, Lösung ein, sondern der Rohrinhalt durchsetzte sich mit farblosen Kristallen. Diese ergaben, nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Chloroform aus letzterem umgelöst, farblose Kristalle, die bei 139—141° schmolzen.

3·670 mg Substanz gaben 7·469 mg CO₂ und 1·575 mg H₂O

4·384 mg „ „ 3·756 mg AgBr.

Ber. für C₂₀H₂₀OBr₂: C 55·05, H 4·73, Br 36·67%.

Gef.: C 55·50, H 4·80, Br 36·46%.

2,6-Dibenzyl-4-bromphenol (V).

Zu einer Lösung von 2 g Dibenzylphenol in 5 cm³ Eisessig ließen wir unter Kühlung tropfenweise 4 cm³ einer aus 6 g Brom und 20 cm³ Eisessig hergestellten Mischung hinzufießen. Unter Entwicklung von Bromwasserstoff fiel sofort das kristallisierte Substitutionsprodukt aus, das, am nächsten Tag abgesaugt, aus Eisessig umgelöst, Blättchen vom Schmelzpunkt 74—77° lieferte.

3·205 mg Substanz gaben 7·994 mg CO₂ und 1·374 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₇OBr: C 67·98, H 4·85%.

Gef.: C 68·02, H 4·80%.

3,5-Dibenzyl-4-oxy-4'-nitroazobenzol (VI).

Zu einer Aufschlammung von 0·6 g *p*-Nitronitrosaminnatrium in 25 cm³ absolutem Alkohol ließen wir unter Umrühren und Eiskühlung tropfenweise die Lösung des Natriumsalzes von 1 g reinem Dibenzylphenol in 25 cm³ absolutem Alkohol hinzufießen und setzten zur Vervollständigung der Reaktion das Rühren noch drei Stunden fort. Unter Zusatz von Eis und gleichzeitiger Eiskühlung säuerten wir hierauf das Gemenge tropfenweise mit verdünnter Salzsäure an. War das Dibenzylphenol vollkommen rein, so fiel der Farbstoff beim Verdünnen der Lösung mit Wasser stets fest aus. Wenn sich aber dabei ein öliges Produkt abschied, extrahierten wir mit Äther und trockneten die Lösung mit Natriumsulfat. Der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rückstand oder die vorerwähnte feste Ausscheidung ergab beim Umkristallisieren aus Alkohol rote Blättchen, die sich von 169—171° verflüssigten.

3·191 mg Substanz gaben 8·679 mg CO₂ und 1·434 mg H₂O

4·082 mg „ „ 0·3724 cm³ N bei 22° und 746 mm.

Ber. für C₂₈H₂₁O₃N₃: C 73·72, H 5·00, N 9·93%.

Gef.: C 74·18, H 5·03, N 10·36%.

Darstellung des Dibenzylidenzyklohexanons.

In eine Auflösung von 10 g Zylohexanon und 20 g Benzaldehyd in 10 cm³ absolutem Alkohol wurde trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Bald begann die Abscheidung des Dibenzylidenzyklohexanons und war nach ungefähr einer Stunde beendet. Der scharf abgesaugte Niederschlag ergab, aus Eisessig umgelöst, die bekannten Kristalle vom Schmelzpunkt 116—118°.

Darstellung der Verbindung C₃₃H₃₀O (VII).

4 g käufliches Zylohexanon wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Benzaldehyd und 24 cm³ einer aus 6 g Kaliumhydroxyd und 100 cm³ absolutem Alkohol bereiteten Lösung vermischt, wobei sogleich das Reaktionsprodukt ausfiel. Am nächsten Tag digerierten wir das Gemenge mit Wasser und gossen die überstehende Flüssigkeit von der abgeschiedenen organischen Substanz ab. Zur weiteren Reinigung war es notwendig, den gleichen Prozeß mehrmals zu wiederholen. Das so vorbehandelte Produkt kristallisierte aus einer Eisessig-Benzol-Lösung in weißen Nadeln, die von 172—175° schmolzen.

0.1129 mg Substanz gaben 0.3707 g CO₂ und 0.0690 g H₂O.

Ber. für C₃₃H₃₀O: C 89.54, H 6.84%.

Gef: C 89.55, H 6.84%.

Gasanalytische Methoden zur Bestimmung des Kohlensuboxydes neben Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff

Von

ALFONS KLEMENC, RAOUL WECHSBERG und GEORG WAGNER

Aus dem I. Chemischen Laboratorium, Anorganische Abteilung,
der Universität in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Eingelangt am 21. Februar 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 21. Februar 1935)

In einer vorangegangenen Arbeit haben wir das Verhalten des Kohlensuboxydes beschrieben, welches besonders bei hoher Temperatur beobachtet werden kann. Seine Polymerisation, die beachtenswerte thermische Spaltung sind durch Entbindung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd begleitet. Zur näheren Kenntnis dieser Vorgänge waren deshalb analytische Methoden auszuarbeiten, um in einer Mischung dieser drei Gase die Bestandteile quantitativ zu ermitteln. Es hat sich auch als dringend notwendig erwiesen, einen Einblick zu gewinnen in die schwere Trennung des Kohlendioxydes von Kohlensuboxyd.

1. Bestimmung von wenig Kohlendioxyd neben viel Kohlensuboxyd. Man verwendet ein Gefäß von der nebenstehenden Form.

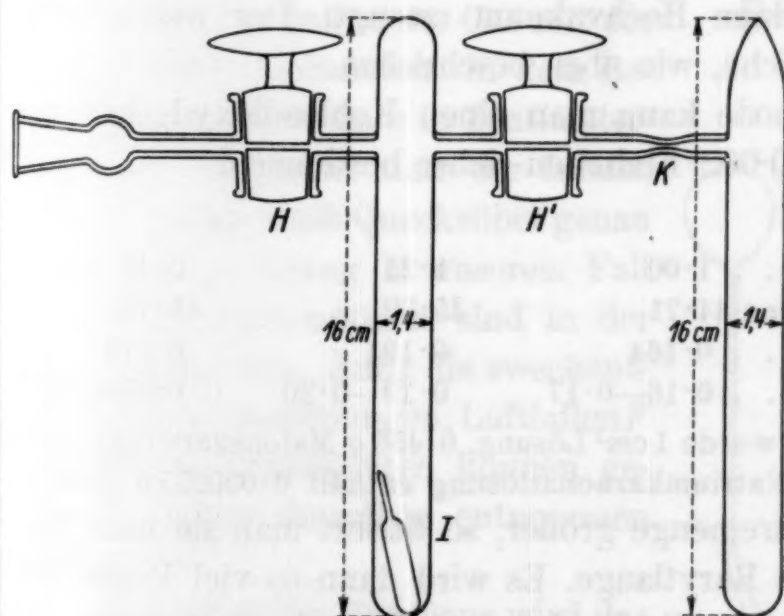


Fig. 1.

Der Schliffansatz vermittelt die Verbindung an die Abnahmestelle für die Gasmischung. In das Kölbchen I bringt man ein kleines, dünnwandiges Kügelchen (Fassungsraum etwa 1 cm^3), welches mit kohlen-säurefreiem Wasser gefüllt ist. Sobald das Gefäß bei geöffnetem

Hahn vollkommen evakuiert ist, kühlt man I mit flüssiger Luft und friert das abgemessene Gas darin aus. Es zerspringt dabei das Kügelchen, und nach Wegnahme der flüssigen Luft reagiert das Kohlensuboxyd

mit Wasser. Es bildet sich die unflüchtige Malonsäure. Man läßt bei 20° C einige Stunden unter häufigem Schütteln stehen. Nun kühlt man II mit flüssiger Luft, öffnet H' und friert das gesamte Kohlendioxyd und einen Teil des Wassers hier aus, die Verengung wird abgeschmolzen und II abgezogen. In I bestimmt man durch Titration die Malonsäure¹ mit 0·01 n Barytlauge, in II die Kohlensäure. Diese ist durch Vergleich der Trübung ermittelt worden, die ein bestimmtes Volumen A klarer Barytlauge erzeugt. Man läßt diese durch die abgezogene Kapillare k hineinfließen, indem man über dieselbe einen Vakuumschlauch schiebt, mit der Barytlaugenburette verbindet und die Spitze der Kapillare im Schlauch abbricht.

Man vergleicht die Trübung nun mit einer Reihe gemachter Testkölbchen von genau gleicher Form. Sie haben ein bekanntes Volumen, sind mit einer Gasmischung $N_2 + CO_2$ von bekanntem Kohlensäuregehalt gefüllt und gleich, wie eben beschrieben, mit demselben Volumen A einer klaren Barytlauge versetzt. Die Spitze ist dann zugeschmolzen. Das Testkölbchen und das zu vergleichende sind zur Schätzung der Trübung gut durchzuschütteln.

Diese Methode ist durch besondere Versuche aufgefunden worden. Es werden gestellte Lösungen von Malonsäure und Natriumbikarbonat verwendet. In I wird zuerst eine bestimmte Menge der Natriumbikarbonatlösung hineingegeben und dazu die Malonsäurelösung, die sich im geschlossenen Kügelchen befindet. Das ganze wird mit flüssiger Luft ausgefroren und dann Hochvakuum erzeugt. Der weitere Vorgang war dann der gleiche, wie oben beschrieben.

Nach dieser Methode kann man einen Kohlendioxydgehalt von 0·03 bis 0·25% auf $\pm 0·002$ Einheiten sicher bestimmen.

Beispiele:

Natriumbikarbonat cm^3 . . .	1·00	1·21	0·45
Volumen(cm^3) des Kölbchens	44·71	45·72	45·72
Prozent CO_2	0·164	0·194	0·072
„ CO_2 , gef.	0·16—0·17	0·19—0·20	0·070—0·075

In allen Versuchen wurde 1 cm^3 Lösung, 0·453 g Malonsäure enthaltend, angewendet. 1 cm^3 der Natriumkarbonatlösung enthält 0·000275 g $NaHCO_3$.

Ist die Kohlensäuremenge größer, so titriert man sie nach PETTENKOFFER² mit 0·01 n Barytlauge. Es wird dann so viel Wasser mit abdestilliert, daß es genügt, die Kohlensäure weitgehend zu lösen. Bei der Titration muß unbedingt die Kohlensäure der Luft ausgeschlossen werden. Es wird die abgeschmolzene Spitze k des Gefäßes II etwas

¹ Siehe unten l. c.

² PETTENKOFFER, Z. anal. Chem. 1, 1862, S. 492.

angeritzt und darüber ein Gummischlauch geschoben, der über geeignete Wasch- und Trockenvorrichtungen mit einer Stickstoffstahlflasche verbunden ist. Die angeritzte Spitze wird nun im Schlauch abgebrochen und das Gefäß mit Stickstoff gefüllt. Nun wird das obere Ende der Röhre II aufgeschnitten und nach Zugabe von Bariumchlorid und Phenolphthalein im Stickstoffstrom bis zur Entfärbung titriert.

Beispiele:

Gr. Kohlensäure, ber.:	0·001118	0·001126	0·001126	0·001126
„ „ gef.:	0·001126	0·001142	0·001131	0·001137

2. Allgemeine Trennung von Kohlensuboxyd, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und Sauerstoff. Man leitet die Gase durch ein mit flüssiger Luft gekühltes Ausfriergefäß. Kohlensuboxyd und Kohlensäure werden ausgefroren und nach 1. bestimmt, Kohlenoxyd und Sauerstoff mit der TOEPLER-Pumpe abgepumpt.

a) Diese Analyse war mit Gas-
mengen von höchstens 1—2 cm³ aus-
zuführen. Aus diesem Grunde wurde die
TOEPLER-Pumpe besonders modifiziert.
Ihre Form und die entsprechende An-
ordnung zeigt die Figur 2.

Wie man sieht, wird die Auffang-
röhre *a* für das geförderte Gas mit der
Pumpe direkt verbunden. In dem Be-
reich von *H* bis *b* ist *a* in Zentimeter-
Millimeter eingeteilt und der Inhalt,
durch Auswägen mit Quecksilber genau
bestimmt. Er betrug in unserem Fall
8 cm³. Die Dimensionen sind in der
Skizze angegeben. Auch die zweckent-
sprechenden Anordnungen, Luftfallen *F*
und andere Einzelheiten können ge-
nügen genau derselben entnommen
werden.

Während des Pumpens wird das
Quecksilber bloß 10 cm über die Bie-
gung gestellt, damit das Gas, wel-
ches die Fallröhre heruntergeleitet,
leicht in den rechten Schenkel gelangt. Die Ausmessung des abge-
pumpten Gases kann auf zwei Wegen erfolgen. Ist viel Gas vorhanden,

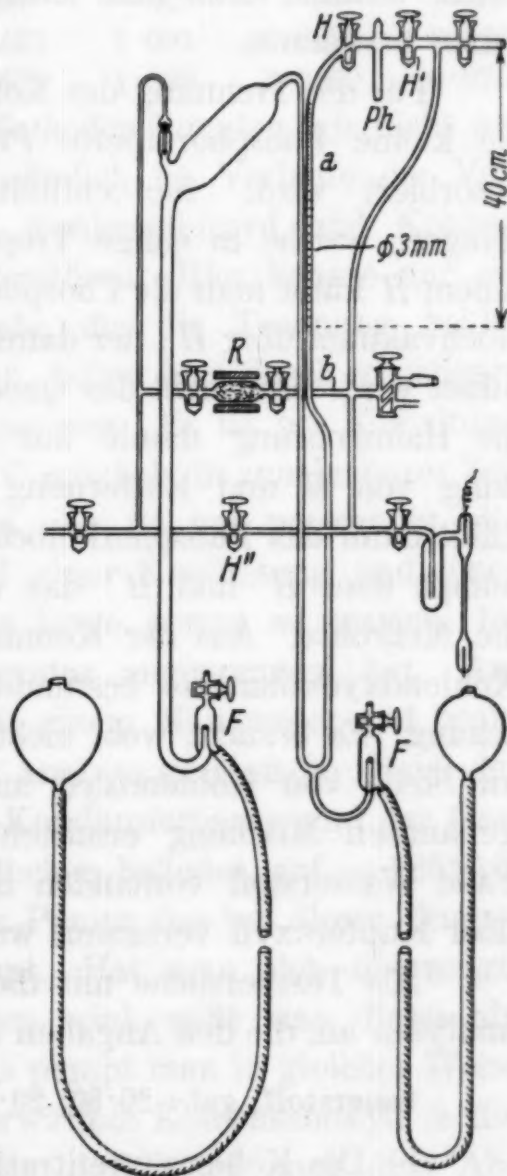


Fig. 2.

so läßt man in die TOEPLER-Pumpe Luft bis zu Atmosphärendruck hinein und liest ab, wenn durch Heben des Niveaugefäßes das Quecksilber in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Fallröhre und Abmeßröhre sind eng nebeneinandergestellt. Bei kleinen Gasmengen liest man unter vermindertem Druck ab, wobei natürlich stets in der TOEPLER-Pumpe der Druck 0 herrscht. Zur Entlastung der Pumparbeit ist das ganze System an eine Quecksilberdampfstrahlpumpe angeschlossen. Der Höhenunterschied zeigt bei der Ablesung direkt den Druck in Millimetern. Auf diese Art lassen sich kleine Gasmengen mit großer Genauigkeit bestimmen. Es zeigt z. B. in unserer Anordnung bei 750 mm Druck der Raum zwischen zwei Teilstrichen 0.074 cm^3 an, demnach bei 75 mm 0.0074 cm^3 usw. Da man noch die Zehntelteilstriche schätzt, kann man leicht 0.8 cm^3 (0° C , 760 Hg) auf $\pm 0.1\%$ genau bestimmen.

Für die Trennung des Kohlenoxyds von Sauerstoff ist dann noch die kleine Phosphorpipette *Ph* angebracht, in der der Sauerstoff absorbiert wird. Sie enthält am Boden einige kleine Phosphorstangen, welche in einige Tropfen Wasser eintauchen. Bei geschlossenem *H* kühlt man die Phosphorpipette mit flüssiger Luft und erzeugt Hochvakuum über *H'*, der dann geschlossen, während *H* vorsichtig geöffnet wird. Man hebt das Quecksilber bis *H*; wenn möglich, füllt man die Hahnbohrung damit aus und läßt den Sauerstoff nach Schließung von *H* und Entfernung der flüssigen Luft absorbieren. Man kühlt dann das Phosphorkölbchen abermals mit flüssiger Luft aus und pumpt über *H'* und *H''* das unverändert gebliebene Kohlenoxyd in die Meßröhre. Aus der Kenntnis der Summe $\text{CO} + \text{O}_2$ und der des Kohlenoxydvolumens bestimmt man die Zusammensetzung der Mischung. Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden, daß sich an Stelle von Kohlenoxyd auch Stickstoff oder Wasserstoff in der genannten Mischung ermitteln läßt. Zur weiteren Bestimmung, im Falle Wasserstoff vorhanden ist, kann derselbe im Quarzröhrchen *R* über Kupferoxyd verbrannt werden.

Als Testversuche mit dieser Anordnung fügen wir einige Luftanalysen an, die den Angaben entsprechend gemacht worden sind.

Sauerstoff, gef.: 20.80, 20.81, 21.03, 20.96 %.

b) Die Kohlensäuretitration läßt sich genau bei Mengen kleiner als 0.1 cm^3 Kohlendioxyd nicht mehr durchführen. Man kann aber leicht solche Mengen und noch kleinere bestimmen, wenn die TOEPLER-Pumpe als Hilfsmittel herangezogen wird. Die Reaktion des Kohlenoxyds mit Wasser zu Malonsäure wird unverändert ausgeführt. Die

Trennung des Kohlendioxyds von der Malonsäure muß so gemacht werden, daß man das trockene Gas abtrennt und es, nicht wie bei der Methode auf S. 2, mit Wasser vermischt läßt. Dies gelingt durch Kühlung des Absorptionsgefäßes nach beendeter Reaktion zwischen Kohlensuboxyd und Wasser auf -40° bis -50° C. Bei dieser Temperatur ist der Dampfdruck des Wassers zu vernachlässigen, während sich das Kohlendioxyd leicht mit der TOEPLER-Pumpe abpumpen und abmessen läßt. Wie gut sich diese Analyse bewährt hat, zeigen die folgenden Testversuche. Diese wurden wieder so ausgeführt, daß eine bestimmte Menge Natriumbikarbonatlösung genau wie früher mit einem Überschuß reiner Malonsäure versetzt und der Kohlensäuregehalt ermittelt wurde.

Fraktionierungstemperatur:	-48°	-42°	-50°	-40°
Kubikzentimeter Kohlendioxyd, ber.:	0·5457	1·091	0·0381	0·0762
„ „ gef.:	0·5451	1·092	0·0379	0·0759

e) Trotz der Genauigkeit dieser Methoden konnten wir nicht mit ihnen allein auskommen. Wir waren nämlich im Verlaufe der Versuche vor die Notwendigkeit gestellt, Kohlensuboxyd und Kohlendioxyd zu trennen, ohne ersteres zu zerstören. Hier konnte nur ein Weg zum Ziele führen. Die Umstände, die die Trennung beider Gase bei der Darstellung so erschweren, fallen hier durch günstigere absolute und relative Mengenverhältnisse weg. Es ist bei Einhaltung einer Temperatur von -125 bis -130° C möglich, in annehmbarer Zeit die genügende Genauigkeit zu erzielen. Es ist nur notwendig, die Temperatur streng einzuhalten und bei einer Erwärmung und einer folgenden Abkühlung der Gasmischung lange genug zu warten, bis die Mischung wieder die tiefe Temperatur angenommen hat. Am besten verbindet man das Kölbchen mit einem Manometer und beobachtet den Druck. Die Ausführung der Analyse ist einfach: Nach der üblichen Trennung Unkondensierbares—Kondensierbares wird das Gasgemisch, welches sich in den Ausführkölbchen befindet, auf -125° bis -130° C gekühlt und mit der TOEPLER-Pumpe das bei dieser Temperatur flüchtige Kohlendioxyd abgepumpt. Hat man sich überzeugt, daß kein Kohlendioxyd mehr abgegeben wird, mißt man dieses ab. Nach der Entfernung des Kohlendioxyds pumpt man in gleicher Weise das inzwischen auf Zimmertemperatur erwärmte Kohlensuboxyd in die Meßröhre und mißt ebenfalls ab. Besser noch wird nach dem Abpumpen der Kohlensäure der Druck des Kohlensuboxyds in einer passend angebrachten Manometerröhre direkt abgemessen, wobei das Volumen des entsprechenden toten Raumes bekannt sein muß. Dies empfiehlt sich deshalb, weil die Gefahr besteht, daß sich beim Pumpen

das Suboxyd polymerisiert. Diese Art der Analyse hat große Vorteile. Erstens werden beide Gase vollkommen unverändert getrennt, so daß man sie nach der Analyse noch quantitativ zur Verfügung hat und weiterbehandeln kann, und zweitens wird bei der tiefen Temperatur während der beträchtlichen Dauer der Analyse keine Veränderung mehr stattfinden.

Beispiele:

Abgemessen	{ Kohlensuboxyd	5.83	4.56	4.56	12.92	12.92	2.65	2.65
Kubikzentimeter,	{ Kohlendioxyd .	6.64	4.23	0.79	1.12	3.48	2.81	2.99
0° C, 760 mm Hg	gefunden Kohlendioxyd. . . .	6.64	4.26	0.79	1.11	3.47	2.81	2.91

Bei der Anwendung dieser Methode ist jedoch *strenge* zu beachten, daß die Mischung *fest* ist, man also so viel mit der Temperatur heruntergehen muß, bis dies der Fall ist. Diese Temperatur hängt natürlich von der Zusammensetzung der Mischung ab. So gibt eine Mischung von 9.6 cm³ Kohlensuboxyd und 2.07 cm³ Kohlendioxyd bei — 120° C keine quantitative Trennung (man erhält nur etwa 1.2 cm³ Kohlendioxyd), kühlt man auf — 130° C ab, so kann man die Trennung ausführen.

Aus diesem Verhalten ergeben sich zwei Folgerungen: a) Eine Trennung der Kohlensäure von Kohlensuboxyd ist, solange flüssige Phase vorliegt, nicht möglich, weil die Löslichkeit der beiden Stoffe ineinander *sehr groß* ist. Da bei der Bildung des Kohlensuboxyds sowohl aus der Malonsäure und Diazetylweinsäureanhydrid stets auch sehr viel Kohlendioxyd entsteht, ist eine Trennung nur unter Berücksichtigung des oben Angeführten möglich. b) Phasentheoretisch ergibt sich, daß im festen Zustande der Mischung Kohlensuboxyd + Kohlendioxyd eine *vollkommene Entmischung* erfolgt, das System demnach aus drei Phasen besteht.

In den angegebenen Versuchen ist nur der gefundene Kohlendioxydgehalt angegeben. Die Bestimmung des Kohlensuboxyds erfolgt in allen Fällen als Malonsäure. Wir haben in sehr zahlreichen Versuchen bestätigen können, daß sich das Suboxyd nach wenigen Stunden in Wasser quantitativ zu Malonsäure umsetzt, diese läßt sich sehr genau titrieren³.

³ J. K. PHELPS und L. H. WEED, Z. anorg. Chem. 59, 1908, S. 114.

Über das photochemische Verhalten von Pyridin, 2-Benzylpyridin, Papaverin und einigen Derivaten¹

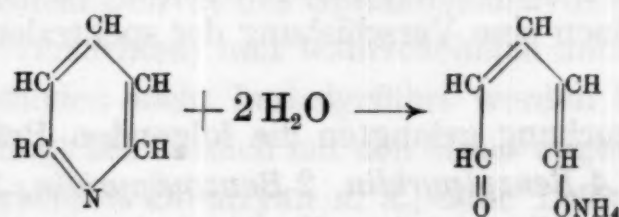
Von

ADOLF MÜLLER und MAURICE DORFMAN

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Eingelangt am 22. Februar 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Februar 1935)

Reinstes farbloses 2-Benzylpyridin (in verkorktem Glase) wird im Licht gebräunt. Destilliert man das verfärbte Präparat im Vakuum, trinkt mit der alkoholischen Lösung des fast farblosen Destillates Filterpapier, trocknet kurz und läßt darauf das spektral zerlegte Licht der Quecksilberquarzlampe einwirken, so erscheinen die Linien 265 bis 248 $m\mu$ gelbbraun und später die Linien 365—270 $m\mu$ grün. Nach Übergießen mit einer heißen salzsauren Lösung eines primären aromatischen Amins erfolgt an den gelbbraunen Stellen Farbstoffbildung, während die grünen Stellen nicht oder kaum verändert werden². Das Pyridin wird nach FREYTAG^{3b} im wesentlichen durch das Ultraviolett (UV.) im Bereich der Wellenlängen 265—248 $m\mu$ bräunlich gefärbt. Das entstandene „Photopyridin“ reagiert mit primären aromatischen Aminen^{3a}. Nach F. FEIGL und V. ANGER⁴ besteht das Photopyridin aus dem Ammoniumsalz des *enol-Glutakondialdehyds*. Dieses bildet sich beim Bestrahlen von Pyridin unter Mitwirkung von Wasser:



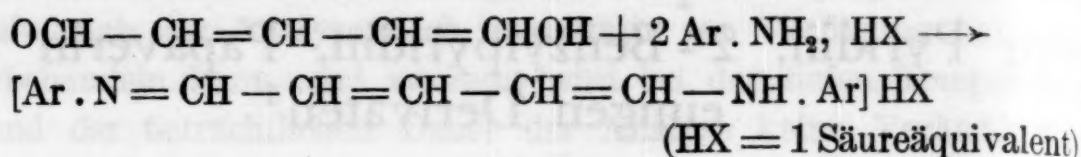
¹ Einige Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden im Journ. Amer. Chem. Soc. 56, 1934, S. 2787, kürzlich im Auszug veröffentlicht.

² Vgl. die vorläufige Mitteilung: Über die Lichtempfindlichkeit von 2-Benzylpyridin von H. FREYTAG und A. MÜLLER, Naturwiss. 21, 1933, S. 720.

³ H. FREYTAG und Mitarbeiter, a) J. prakt. Chem. (2) 135, 1932, S. 15; b) ebenda 138, 1933, S. 264; c) ebenda 139, 1934, S. 44.

⁴ F. FEIGL und V. ANGER, J. prakt. Chem. (2) 139, 1934, S. 180; F. FEIGL, V. ANGER und R. ZAPPERT, Mikrochemie 16, 1934, S. 74. — F. LIEBEN und V. GETREUER, Biochem. Ztschr. 259, 1933, S. 1, konnten nachweisen, daß Pyridin in verdünnter Lösung bei Gegenwart von Salzsäure und anthrachinondisulfosaurem Natrium als Sensibilisator bei zweistündiger Bestrahlung mit der Quarzlampe unter Bildung von Ammoniak aufgespalten wird.

Der Farbumschlag mit Aminen ist durch Kondensation zu Dianilen (nach Art der SCHIFFSCHEN Basen) zu erklären:



Solche Pyridinfarbstoffe wurden bereits von TH. ZINCKE⁵, W. KÖNIG⁶, P. BAUMGARTEN⁷, E. KOENIGS⁸ und anderen Forschern aus Glutakondialdehyd erhalten, der durch Aufspaltung des Pyridins mit chemischen Agentien (ohne Lichteinwirkung) entstanden war.

FEIGL und ANGER konnten auch die ersten experimentellen Beweise für die Aldehydnatur des Photopyridins erbringen, insbesondere durch Identifizierung eines mit *m*-Nitroanilin nach Angaben der letztgenannten Autoren hergestellten Farbstoffes mit einem aus bestrahltem Pyridin gewonnenen Produkt. FREYTAG^{3c} faßt das Photopyridin gleichfalls als Ammoniumsalz des Glutakonaldehyds auf und nimmt dieselbe Erklärung für den Farbumschlag mit primären aromatischen Aminen an (Nachweis von Ammoniak, Farbreaktionen)⁹; er betont jedoch die Notwendigkeit von Sauerstoff zur Photopyridinbildung. Nach H. H. CUSTIS¹⁰ bewirkt Sonnenlicht eine Veränderung im Pyridingehalt von Pyridinlösungen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, über die Natur der photochemischen Veränderungsprodukte des 2-Benzylpyridins und einiger Derivate sowie die Rolle des Sauerstoffes und der Feuchtigkeit der Luft bei diesen Lichtreaktionen einige Kenntnis zu erlangen; ferner festzustellen, inwieweit durch Einführung gewisser Substituenten bei den Benzylpyridinen eine Verschiebung der spektralen Empfindlichkeit erfolgt.

Zur Untersuchung gelangten die folgenden Präparate: *Pyridin*, *2-Benzylpyridin*, *4-Benzylpyridin*, *2-Benzoylpyridin*, *3-Benzoylpyridin*, *4-Benzoylpyridin*, *2-Pyridylphenylkarbinol*, *2-Chinolylphenylketon*, *2-*

⁵ TH. ZINCKE, Liebigs Ann. 333, 1904, S. 314.

⁶ W. KÖNIG und Mitarbeiter, J. prakt. Chem. (2) 83, 1911, S. 325 und 406.

⁷ P. BAUMGARTEN und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 1166; 66, 1933, S. 1805.

⁸ E. KOENIGS und H. GREINER, Ber. D. ch. G. 64, 1931, S. 1049.

⁹ Über die Priorität vgl. F. FEIGL und V. ANGER bzw. H. FREYTAG, J. prakt. Chem. (2) 139, 1934, S. 343.

¹⁰ H. H. CUSTIS, J. Franklin Inst. 184, 1917, S. 849 (Ch. Abstr. 12, 1918, S. 116, Chem. Centr. 1919/I, S. 208). In die Originalabhandlung konnte leider nicht Einsicht genommen werden.

(*p*-Nitrobenzyl)-pyridin, 2-(*o*, *p*-Dinitrobenzyl)-pyridin, Dibenzylpyridine (Isomerengemisch), Papaverin, Papaveraldin.

E. PATERNÒ¹¹ studierte das photochemische Verhalten von Papaverin in Azetonlösung. Er konnte nach siebenmonatiger Bestrahlung im Sonnen- und diffusen Tageslicht im Glasgefäß nur die Ausgangsstoffe zurückerhalten nebst Spuren von Veränderungsprodukten des Papaverins. Dieser Versuch ist offenbar (eine ausdrückliche Erwähnung fehlt) bei Luftabschluß ausgeführt worden. Andere Angaben bezüglich der Lichtwirkung auf Papaverin und die übrigen genannten Körper (abgesehen von der Phototropie des Dinitrobenzylpyridins, siehe unten) liegen unseres Wissens in der Literatur nicht vor¹².

Wir konnten nun zeigen, daß bei der Bestrahlung des 2-Benzylpyridins an der Luft neben weitgehenden Veränderungen (Harzbildung, Verkohlung) hauptsächlich zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionen eintreten.

1. Im kurzwelligen UV. (zirka 275—<238 $m\mu$) bildet sich wahrscheinlich unter *Aufspaltung des Pyridinkerns*, ähnlich der Entstehung von Glutakonaldehyd aus Pyridin, ein im Vakuum destillierbarer, noch nicht näher untersuchter Körper von *Aldehyd*charakter.

Da es sich um ungesättigte Aldehyde handelt, ist eine Gasentwicklung nicht zu erwarten und auch tatsächlich nicht beobachtet worden (für das Pyridin bereits von FREYTAG mitgeteilt). Denn nach A. FRANKE¹³ werden nur gesättigte Aldehyde photochemisch in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe gespalten, nicht aber ungesättigte.

Es ist bemerkenswert, daß eine analoge Aufspaltung des 2-Benzylpyridins zu einem Derivat des Glutakonaldehyds mittels Chlorsulfonsäure⁷ (die wir versuchten) und wahrscheinlich auch mit anderen rein chemischen Methoden nicht herbeigeführt werden kann. Denn diese Aufspaltung gelingt bekanntlich mit den bisher angewandten Agentien, wie Dinitrochlorbenzol, Bromzyan u. a., ohne Lichteinwirkung, außer beim Pyridin selbst, nur bei gewissen β - oder γ -, nicht aber bei α -substituierten Pyridinen^{5, 6}.

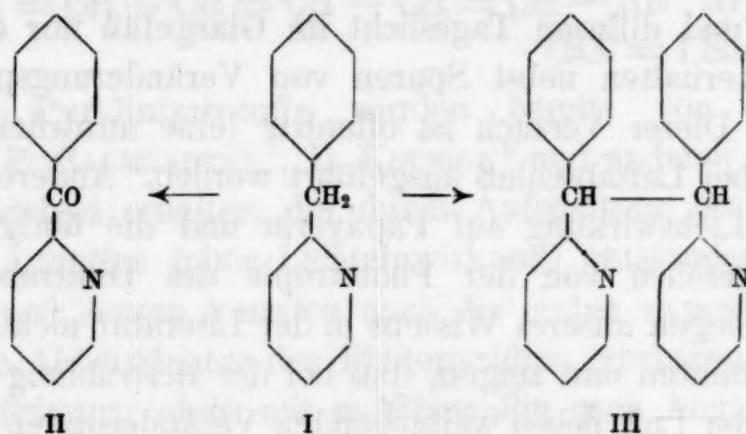
2. *Photooxydation*. Im langwelligen UV. (zirka 365—275 $m\mu$) entsteht aus 2-Benzylpyridin (I) durch Autoxydation *2-Benzoylpyridin*

¹¹ E. PATERNÒ, Gazz. chim. 44/II, 1914, S. 104.

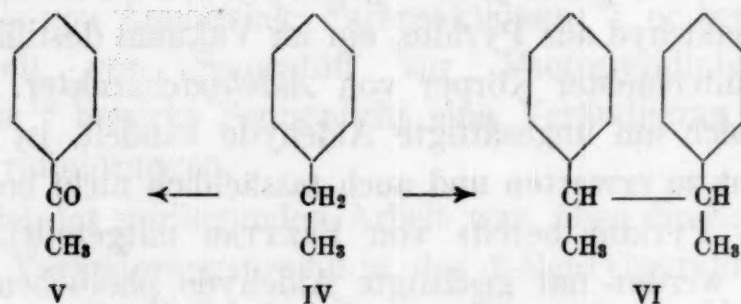
¹² L. STUHLIK, Monatsh. Chem. 21, 1900, S. 816, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 109, 1900, S. 816, gibt an, daß das an sich fast farblose Papaverinol nach längerem Liegen an der Luft einen Stich ins Gelbliche zeigt. Dabei wird von einem Einfluß des Lichtes, das hier vielleicht einwirkt, nichts mitgeteilt.

¹³ A. FRANKE und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 34, 1913, S. 797; 46, 1925, S. 61, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 122, 1913, S. 797; 134, 1925, S. 61.

(II) (identifiziert durch Mischschmelzpunkte der Phenylhydrazone und Semikarbazone) und daneben höchstwahrscheinlich (unter Kondensation zweier Moleküle) 1,2-Di- α -pyridyl-1,2-diphenyläthan (III) in geringer Menge:



Diese Reaktionen sind vergleichbar mit der Photooxydation fettaromatischer Kohlenwasserstoffe¹⁴; z. B. Äthylbenzol (IV) zu Azetophenon (V) und β , γ -Diphenylbutan (VI):

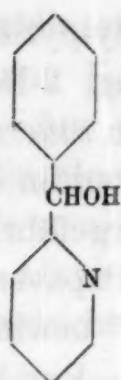


Die Bildung des Azetophenons wurde von CIAMICIAN und SILBER¹⁵ nachgewiesen. Das β , γ -Diphenylbutan entsteht nach PATERNÒ und CHIEFFI¹⁶ wahrscheinlich beim Bestrahlen von Äthylbenzol in Gegenwart von Benzophenon (neben Benzpinakon und einem Additionsprodukt). Auch bei einigen anderen Lichtreaktionen, die in Gegenwart von Benzophenon verlaufen, bildet sich Benzpinakon¹⁶. Im bestrahlten 2-Benzylpyridin konnte weder *Pyridylphenylkarbinol* (VII), als Zwischenprodukt bei der Oxydation von 2-Benzylpyridin zum 2-Benzoylpyridin noch *Pyridylphenylpinakon* (VIII) aufgefunden werden (vgl. aber Experimenteller Teil, V).

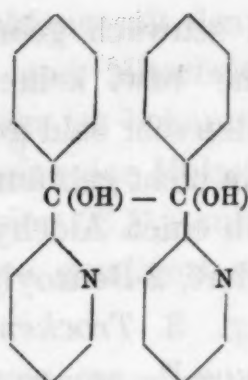
¹⁴ Nach E. PATERNÒ und G. CHIEFFI, Gazz. chim. 39/II, 1909, S. 430, gibt Diphenylmethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, mit welchem das 2-Benzylpyridin noch besser verglichen werden könnte, mit Benzophenon belichtet, wahrscheinlich keinen Kohlenwasserstoff, sondern Tetraphenyläthanol $(C_6H_5)_2CH-C(OH)(C_6H_5)_2$.

¹⁵ G. CIAMICIAN und P. SILBER, Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 417.

¹⁶ E. PATERNÒ und G. CHIEFFI, Gazz. chim. 39/II, 1909, S. 415 und 426.

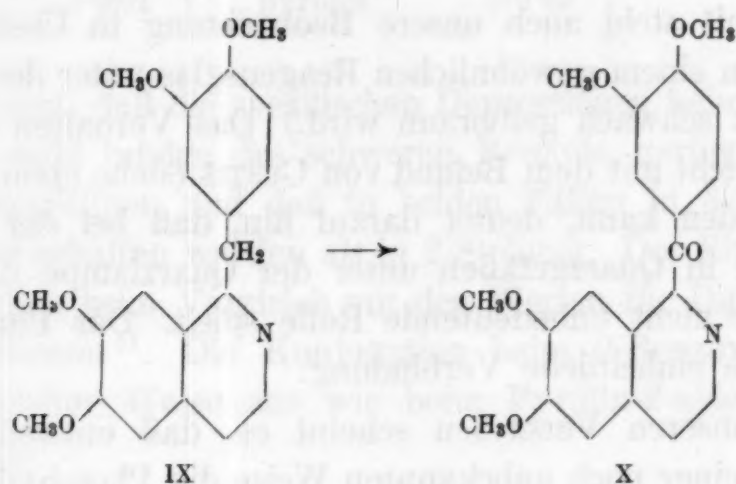


VII



VIII

In analoger Reaktion wie 2-Benzylpyridin erleidet *Papaverin* (IX) im Sonnenlicht (im langwelligen UV.) Autoxydation zu *Papaveraldin* (X) (Analyse und Mischschmelzpunkte der freien Basen und der Hydrochloride):



IX

X

Da Papaveraldin (Xanthalin) als Opiumalkaloid neben Papaverin in geringer Menge natürlich vorkommt¹⁷, beansprucht diese Autoxydation im Licht auch pflanzenphysiologisches Interesse.

Mehrere Beobachtungen deuten darauf hin, daß auch bei einigen der übrigen hier untersuchten Körper Reaktionen wie unter 1. oder 2. anzunehmen sind.

Den *Einfluß der Atmosphärenbestandteile* untersuchten wir durch Bestrahlung von Substanzproben (Papaverin und Papaveraldin in Benzol gelöst) mit der Quarzlampe in dünnwandigen abgeschmolzenen (bzw. an Manometer angeschmolzenen) Glaskölbchen mit folgendem Ergebnis: 1. Bei völligem *Ausschluß der Atmosphäre* wird Pyridin

¹⁷ Nach B. DOBSON und W. H. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 99, 1911, S. 135, welche die Identität von Papaveraldin und Xanthalin festgestellt haben, ist es ungewiß, ob Papaveraldin als solches im Opium bereits enthalten ist oder ob es sich während der umständlichen Operationen zu seiner Trennung von den übrigen Opiumbestandteilen aus dem Papaverin erst bildet.

sehr langsam und schwach gebräunt, 2-Benzylpyridin und Papaverin erleiden kaum eine bzw. keine Veränderung, 2-Benzoylpyridin und Papaveraldin werden sehr bald gebräunt. 2. In *sauerstofffreiem Wasserdampf* wird Pyridin nicht gebräunt, 2-Benzylpyridin wird hell gelbbraun und spurenweise in einen Aldehydkörper übergeführt, Papaverin bleibt gänzlich unverändert, 2-Benzoylpyridin und Papaveraldin erleiden aber bald Braunfärbung. 3. *Trockener Sauerstoff* bewirkt in allen Fällen starke Braunfärbung¹⁸, am wenigsten beim Pyridin, und wird von 2-Benzylpyridin, Papaverin, 2-Benzoylpyridin und Papaveraldin kräftig absorbiert¹⁸ (festgestellt nach Prüfung der thermischen Absorption).

Bei diesen Versuchen ließen die Glasgefäße einen gewissen Teil der für die Aufspaltung des Pyridinkerns wirksamen Strahlung ($\lambda < 275 m\mu$) hindurch, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde. (Damit steht auch unsere Beobachtung in Übereinstimmung, daß Pyridin in einem gewöhnlichen Reagensglas unter der Quarzlampe bei Luftzutritt schwach gelbbraun wird.) Das Verhalten von Pyridin, welches vielleicht mit dem Befund von CUSTIS (siehe oben) in Einklang gebracht werden kann, deutet darauf hin, daß bei der Bildung des Photopyridins in Quarzgefäßen unter der Quarzlampe der Sauerstoff der Luft eine nicht unbedeutende Rolle spielt. Das Photopyridin ist offenbar keine einheitliche Verbindung.

Nach unseren Versuchen scheint es, daß entweder der Luftsauerstoff in einer noch unbekannten Weise die Photohydrolyse (durch Wasser aus der Atmosphäre) beim Pyridin und 2-Benzylpyridin begünstigt oder daß der Luftsauerstoff mit dem Wasserstoff aus anderen Pyridinmolekülen, die zerstört werden (Photolyse), die Umwandlung des Pyridins zum Ammoniumsalz des Glutakonaldehyds bewirkt, ohne daß Wasser an der Reaktion beteiligt ist.

Von den untersuchten Körpern erwies sich das 2-Benzoylpyridin als der lichtempfindlichste. $\lambda\lambda$ 405 — $< 238 m\mu$ bewirken die Bildung eines olivgrünen, bisher nicht näher untersuchten Körpers. Die Grünfärbung bei Bestrahlung eines mit „vorbestrahltem“ 2-Benzylpyridin imprägnierten Papiers wird dadurch zum Teil erklärt.

Bezüglich der Empfindlichkeit der übrigen Pyridinderivate im spektral zerlegten Licht der Quarzlampe sei auf die Tabelle am Schluß des experimentellen Teiles verwiesen.

Die hier erstmalig (durchwegs an sehr reinen Substanzproben) ermittelten *Molrefraktionen* (M_D) von 2- und 4-Benzylpyridin sowie

¹⁸ Beim Papaverin mit *trockenem* Sauerstoff nicht eigens festgestellt.

von 2-Benzoylpyridin stehen im Einklang mit den spektrochemischen Untersuchungen von K. v. AUWERS und Mitarbeitern¹⁹ bei anderen Pyridinderivaten. Aus diesen Arbeiten ist bekannt, daß der Stammkörper, das Pyridin, eine tiefe Depression der Molrefraktion (EM_D) und eine entsprechende spezifische Depression ($E\Sigma_D$) aufweist, welche durch den Eintritt von Alkylen in den Kern gemildert werden. Es ergeben sich folgende Vergleichszahlen:

$E \Sigma_D$		$E \Sigma_D$		$E \Sigma_D$	
Pyridin	—1.44				
2-Methylpyridin	—0.83	2-Benzylpyridin	—0.30	Diphenylmethan	+0.20
4-Methylpyridin	—0.95	4-Benzylpyridin	—0.46		
Pyridin-2-aldehyd	+0.01	2-Benzoylpyridin	+0.49	Benzophenon	+1.00

Man sieht, daß die spezifischen Depressionen beim 2- und 4-Benzylpyridin, wohl infolge des schweren Benzyls, geringer sind als bei den Methylpyridinen und daß in beiden Fällen in 4-Stellung tiefere Depressionen erhalten werden als in 2-Stellung. Der Einfluß des Stickstoffs zeigt sich beim Vergleich mit den Werten für Diphenylmethan²⁰ und Benzophenon²¹. Die Konjugation beim 2-Benzoylpyridin wirkt sich in ähnlicher Weise aus wie beim Pyridin-2-aldehyd und beim Benzophenon.

Experimenteller Teil.

I. Präparate.

Bei der Darstellung der zu untersuchenden Präparate wurden alle erforderlichen Vorsichtsmaßregeln eingehalten, um höchste Reinheit der Endprodukte zu gewährleisten.

1. 2-Benzylpyridin und 4-Benzylpyridin wurden nach A. TSCHITSCHIBABIN (Tsch.)^{22c} und McELVAIN²³ aus Pyridin und Benzylchlorid hergestellt

¹⁹ K. v. AUWERS und Mitarbeiter, Z. physikal. Chem. 116, 1925, S. 448; (A) 148, 1930, S. 133; (A) 164, 1933, S. 33.

²⁰ F. KROLLPFEIFFER, Liebigs Ann. 430, 1923, S. 193.

²¹ K. v. AUWERS und F. EISENLOHR, J. prakt. Chem. (2) 84, 1911, S. 75; K. v. AUWERS, Ber. D. ch. G. 54, 1921, S. 999.

²² A. TSCHITSCHIBABIN und Mitarbeiter, a) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 33, 1901, S. 249 (Chem. Centr. 1901/II, S. 127; b) ebenda, S. 700 (Chem. Centr. 1902/I, S. 206); c) ebenda, 47, 1915, S. 1297 (Chem. Centr. 1916/II, S. 147); d) Ber. D. ch. G. 37, 1904, S. 1370; e) Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 1580.

²³ K. E. CROOK und S. M. McELVAIN, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 1930, S. 4007. Erhitzt man das Gemisch nach den an dieser Stelle gemachten

Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther und Sublimieren im Hochvakuum nur einen Schmelzpunkt von 75° (korr.) erreichen.

3·635 mg Substanz gaben 10·385 mg CO₂, 2·084 mg H₂O.

Ber. für C₁₃H₁₁ON: C 77·80, H 5·99%.

Gef.: C 77·92, H 6·41%.

Sein noch nicht bekanntes *Phenylurethan* bildet sich leicht mittels Phenylisozyanats in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur. Schmelzpunkt 139—140° (korr.), aus Benzol.

3·397 mg Substanz gaben 9·348 mg CO₂, 1·695 mg H₂O.

Ber. für C₁₉H₁₆O₂N₂: C 74·96, H 5·30%.

Gef.: C 75·05, H 5·58%.

5. 2-Chinolyphenylketon wurde aus Chinaldinsäurechlorid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nach E. BESTHORN²⁷ gewonnen, dessen Angaben bestätigt werden konnten.

6. 2-(p-Nitrobenzyl)-pyridin und 2-(o,p-Dinitrobenzyl)-pyridin wurde nach TSCH.^{22e} hergestellt und die dort gemachten Angaben, insbesondere über die Phototropie des Dinitrobenzylpyridins, bestätigt.

7. Aus einem Gemisch von isomeren Dibenzylpyridinen konnten nach J. v. BRAUN²⁸ kristallisierte Pikrate nicht erhalten werden. Dagegen ergaben sich aus verdünnter Salzsäure gut kristallisierte Hydrochloride, die beim Trocknen anscheinend Chlorwasserstoff abspalten. Auf eine Reindarstellung der Dibenzylpyridine wurde wegen der geringen Lichtempfindlichkeit ihres Gemisches verzichtet.

8. Das verwendete *Papaverin* (sowohl das käufliche als auch das durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigte Präparat) zeigte den Schmelzpunkt 147° (korr.) unter geringer Gelbfärbung. Nach Erstarren schmolz der Körper 1—2° tiefer.

9. *Papaveraldin* wurde nach R. PSCHORR²⁹ und M. OBERLIN³⁰ gewonnen und (bei schwacher Beleuchtung) aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt 210° (korr.) unter Braunfärbung, wie in der Literatur. Nach Erstarren und Wiederholung 206—208°.

10. Das zu Vergleichszwecken benötigte Natriumsalz des *enol-Glutakondialdehyds* wurde nach BAUMGARTEN⁷ aus Pyridin und Chlorsulfonsäure bereitet. Die Ausführung des Versuches an einem einzigen Tage ist unbedingt zu empfehlen. Das Glutakonaldehydnatrium kristallisiert man aus dem doppelten Gewicht Wasser (nicht aus Methanol) um. Dabei erhitzt man möglichst rasch (Drahtnetz ohne Asbest) unter gutem Rühren bis eben zum Sieden (jedes längere Erhitzen ist sehr nachteilig), kühlt in Eis (ohne vorher zu filtrieren), saugt ab und trocknet auf Ton. Das braune Natriumsalz kann, wie wir gefunden haben, durch Lösen in möglichst wenig Wasser, Filtrieren und Fällen mit Azeton bei Raumtemperatur anscheinend sehr gut gereinigt werden.

²⁷ E. BESTHORN, Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 2002.

²⁸ J. v. BRAUN und W. PINKERNELLE, Ber. D. ch. G. 64, 1931, S. 1873.

²⁹ R. PSCHORR, Ber. D. ch. G. 37, 1904, S. 1936.

³⁰ M. OBERLIN, Arch. Pharmaz. 265, 1927, S. 263.

Ein Versuch, die Spaltung des Pyridins mit Chlorsulfonsäure auf das 2-Benzylpyridin zu übertragen, wobei das entsprechende Derivat des Glutakonaldehyds erwartet werden konnte, verlief negativ. Unter den von BAUMGARTEN angegebenen Bedingungen (und auch auf siedendem Wasserbad) entsteht keine Färbung, und es wird wohl nur das unveränderte 2-Benzylpyridin zurückerhalten.

II. Prüfung von bestrahltem 2-Benzylpyridin auf Aldehydcharakter.

Die Bestrahlung von mit 2-Benzylpyridinlösungen imprägnierten Filtrierpapieren zeigt bei Anwendung von ganz reinem (vor Licht geschützt aufbewahrt) 2-Benzylpyridin zunächst eine weitgehende Ähnlichkeit mit Pyridin. — Für solche Versuche wurden in der Regel Filtrierpapierstreifen mit alkoholischen Lösungen der zu prüfenden Körper im Verhältnis 1:50 getränkt und nach freiwilligem Trocknen an der Luft, teilweise mit Fensterglas abgedeckt, der Quarzlampe ausgesetzt. Mit anderen Lösungsmitteln, wie Methanol, Benzol, Chloroform, und nicht sehr stark abweichenden Konzentrationen zeigten sich gewöhnlich nur geringe Unterschiede. — Der direkt bestrahlte Teil des 2-Benzylpyridinpapiers weist schon nach weniger als 1 Min., bei etwa 25 cm Abstand von der Quarzlampe (fabriksneuer Brenner für 110 V Gleichstrom mit Reflektor von der Quarzlampen-Gesellschaft in Linz, der auch für die folgenden Versuche verwendet wurde), schwache Gelbfärbung auf, die sich allmählich nach Braun vertieft und nach sehr langer Bestrahlung wieder aufgehellt wird. Unterhalb des Glases zeigt sich auch nach einigen Stunden keine Veränderung. Nähert man aber das Papier der Quarzlampe bis auf mindestens 8 cm, so entsteht unter dem Glase nach ungefähr 1 Stunde graublau-grüne Färbung, während der direkt bestrahlte Teil schmutzig braungrün wird.

Wesentlich anders verhält sich ein durch vorherige Bestrahlung an der Luft gebräuntes („vorbestrahltes“) 2-Benzylpyridin. In diesem Fall erscheint die grüne Farbe viel rascher, wie schon von FREYTAG und MÜLLER² beobachtet wurde. Diese Farbe wird durch fortgesetzte Bestrahlung nur sehr langsam ausgebleicht. Die blaugrüne Farbkomponente auf bestrahltem Filtrierpapier entsteht mit zunehmender Länge der Vorbestrahlung (und Bräunungstiefe) des verwendeten Präparates immer rascher und intensiver bis zu einem Maximum, welches erst nach sehr lange fortgesetzter starker Vorbestrahlung wieder abfällt. Es gelang in keinem Falle, eine Verstärkung der blaugrünen Färbung durch gewisse Zusätze (die gebräuchlichsten Säuren und Basen, einige Salze, organische Säuren und Alkohole) bei der Vorbestrahlung herbeizuführen.

Die blaugrüne Färbung schlägt beim Betupfen mit Zinnchlorürlösung oder schwefliger Säure³¹ (weniger gut mit Schwefelwasserstoffwasser) scharf nach Rot um. Die mit den beiden letzteren Reagenzien erhaltenen Farben verschwinden nach mehrstündigem Liegen an der Luft, und die

³¹ Über einen Nachweis der schwefligen Säure und des Zinns mittels dieser Reaktion siehe H. FREYTAG, Ber. D. ch. G. 67, 1934, S. 1477. Vgl. hierzu auch F. FEIGL und H. LEITMEIER, Ber. D. ch. G. 68, 1935, S. 354.

blaugrüne Farbe kehrt zurück. Die braune Färbung auf mit nicht vorbestrahltem 2-Benzylpyridin imprägniertem und bestrahltem Papier wird durch obige Reagenzien in Bläßrosa verwandelt, die braune Farbe auf Pyridinpapier nur ausgebleicht. Natriumamalgam und Wasser oder Zink und Salzsäure bleiben ohne Einwirkung.

Bezüglich des gelbbraunen Körpers, der durch Bestrahlung von 2-Benzylpyridin auf Papier entsteht, läßt sich auf Grund der Analogie mit Pyridin auf eine Verbindung von *Aldehydcharakter* schließen. Diese Vermutung wird gestützt durch das Verhalten gegen ammoniakalische Silbernitratlösung nach TOLLENS³², fuchsinschweflige Säure und Kaliumpermanganat (FEHLINGSche Lösung und Diazobenzolsulfosäure erwiesen sich als ungeeignet).

Auf mit 2-Benzylpyridin bzw. mit Pyridin imprägnierten, bestrahlten Filtrierpapieren treten beim Betupfen mit Silberlösung nach TOLLENS und mit fuchsinschwefliger Säure die Reaktionen gegenüber den Blindversuchen rascher und intensiver ein. — Die Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure (sowohl ein Reagens nach GAYON³³ als auch eine 0.2prozentige, mit wenig starker schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung) erwies sich beim Pyridin und 2-Benzylpyridin in Substanz als unverläßlich, da sie zu sehr von der Menge der überschüssigen Salzsäure abhängt.

Reinstes 2-Benzylpyridin wurde im lose bedeckten Quarzkolben in 15 cm Abstand von der Quarzlampe bei etwa 40° 5 Stunden bestrahlt, Präparat (B).

1. Einige Tropfen (B) geben in wässerig-alkoholischer Lösung oder auch nur in wässriger Suspension mit Silberlösung nach TOLLENS eine schwache, aber deutlich positive Reaktion. Ebenso verhält sich bestrahltes Pyridin. (Wasserzusatz ist bei diesen Reaktionen notwendig, weil sorgfältig gereinigter unverdünnter Alkohol oder auch mit solchem bereitete Lösungen der unbestrahlten Präparate sehr bald Niederschläge geben.)

2. (B) gibt in verdünnter Salzsäure mit Anilinhydrochloridlösung eine schwache Verfärbung nach Gelbbraun, die sich durch Aufkochen etwas vertieft. Nach einigen Stunden entsteht ein sehr geringer dunkelgrüner Niederschlag.

3. (B) entfärbt in verdünntem Methylalkohol eine sehr verdünnte soda-alkalische Kaliumpermanganatlösung augenblicklich. Ebenso verhält sich bestrahltes Pyridin in wässriger Lösung.

Kontrollproben mit unbestrahltem 2-Benzylpyridin, Pyridin und 2-Benzoylpyridin verliefen bei den Reaktionen 1—3 absolut negativ.

(B) wurde zu etwa drei Vierteln im Hochvakuum abdestilliert. Das Destillat (D) war farblos und verhielt sich wie (B) unter 1—3. (D) unterscheidet sich aber von (B) beim Bestrahlen auf Filtrierpapier: Es wird keine blaugrüne Färbung erhalten wie mit dem vorbestrahlten Präparat (B). (D) enthält daher einen flüchtigen Aldehydkörper (aber kein 2-Benzoylpyridin, siehe unten, vgl. dagegen unter V. Der Aldehyd läßt sich anscheinend aus

³² B. TOLLENS, Ber. D. ch. G. 15, 1882, S. 1635.

³³ U. GAYON, Compt. rend. 105, 1887, S. 1182.

(D) durch Ausschütteln mit Wasser oder stark verdünnter Natronlauge extrahieren. Die wässerigen Auszüge geben die Reaktionen 1—3.

Der mehr oder weniger braune, halbfeste Rückstand nach möglichst vollständigem Abdestillieren von verschieden lange bestrahltem 2-Benzylpyridin im Hochvakuum (Badtemperatur 100—115°) gab mit Silberlösung nach TOLLENS keine oder eine sehr schwache Reaktion, mit Anilinhydrochlorid einen rotbraunen Niederschlag in sehr geringer Menge (löslich im Überschuß von 2-Benzylpyridin). In solchen Rückständen ließ sich durch Kochen mit Natronlauge *kein* Ammoniak nachweisen.

III. Photochemisches Verhalten von Pyridin und 2-Benzylpyridin zu Sauerstoff und Wasser.

Zur Bildung des Glutakonaldehyds aus Pyridin ist nach FEIGL und ANGER, wie oben erwähnt, Wasser, nach FREYTAG Sauerstoff notwendig. Da beim 2-Benzylpyridin ein ähnliches Verhalten wie beim Pyridin anzunehmen ist, versuchten wir zunächst, uns beim Pyridin durch neue Versuche Klarheit zu verschaffen. Es sollte also festgestellt werden, ob Wasser oder Sauerstoff oder beide für die Bildung des „Photopyridins“ notwendig sind.

A. Vorläufige Versuche.

Die Versuche von FREYTAG^{3c} über die Notwendigkeit des Sauerstoffs wurden überprüft und im wesentlichen bestätigt. 3 g Pyridin (Merck puriss., auch für alle folgenden Versuche verwendet, durch Schütteln mit KOH und Destillation bei Ausschluß von Feuchtigkeit gereinigt) wurden in einem Reagenrohr aus Quarz (mit Gummistopfen) unter Durchleitung von trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff in 15 cm Abstand von der Quarzlampe bestrahlt. Erst nach 5 Stunden zeigte sich schwache Gelbfärbung, während eine gleichzeitig unter gleichen Bedingungen bei Luftzutritt bestrahlte Kontrollprobe dieselbe Farbintensität schon nach 45 Minuten erreichte und nach 5 Stunden braungelb erschien. Daher wird die Reaktion durch Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit verzögert. Wir überzeugten uns durch besondere Versuche, daß ein trockener Sauerstoffstrom und größere Mengen von Wasser bei Luftzutritt die Bräunung nicht beschleunigen. — Weniger ausgeprägt waren die Farbunterschiede bei einem analogen Versuch mit 2-Benzylpyridin, doch konnte deutlich beobachtet werden, daß die Bräunung hauptsächlich an den Gefäßwänden und an der Oberfläche erfolgt.

Obigen Versuchen kommt nur orientierende Bedeutung zu, da Spuren von Feuchtigkeit oder Sauerstoff, die an den Gefäßwänden adsorbiert werden, und Gummiverbindungen eine große Rolle spielen können.

B. Exakte Versuche.

a) Bestrahlung von Pyridin in abgeschmolzenen Glasgefäßen.

Bestrahlt man Pyridin in einem gewöhnlichen Reagensglas in 5 cm Abstand von der Quarzlampe einige Stunden, so zeigt das Prä-

parat schwache gelbbraune Färbung und gibt positive Reaktionen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung und sodaalkalischer Permanganatlösung. Daher wurde reinstes Pyridin (je 2—3 cm^3) in dünnwandigen abgeschmolzenen Glaskölbchen bestrahlt, u. zw. 1. bei völligem Ausschluß der Atmosphäre, 2. in sauerstofffreiem Wasserdampf, 3. in trockenem Sauerstoff.

Die Apparate zur Vorbereitung dieser Proben und für alle späteren ähnlichen Versuche bestanden nur aus zusammengeschmolzenen Glasteilen. Die Durchlässigkeit des verwendeten Thüringer Glases für das Licht der Quecksilberlampe reichte bei der Wandstärke der Kölbchen bis einschließlich zur Linie 265 $\text{m}\mu$, wie mit dem weiter unten erwähnten Quarzspektrographen festgestellt wurde. Damit stand eine Prüfung mit dem Eisenbogen und einem Gitterspektrographen in Übereinstimmung³⁴.

1. Pyridin wurde nach K. ZIEGLER und H. WOLLSCHITT³⁵ in einem Schlenkrohr im Stickstoffstrom mit Natriumpulver geschüttelt, die braune Lösung im Stickstoffstrom in ein Kölbchen dekantiert, in ein zweites Kölbchen im Hochvakuum destilliert und unter Kühlung mit flüssiger Luft abgeschmolzen.

2. Von zwei kommunizierenden Kugelrohren enthielt das eine Wasser, das andere Pyridin. Durch Schütteln und Evakuieren wurde die gelöste Luft entfernt und unter Kühlung mit flüssiger Luft das Rohr abgeschmolzen.

3. Zunächst wurde wie bei 1. verfahren, dann, vor dem Abschmelzen über Natronkalk, durch konzentrierte Schwefelsäure und ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr geleiteter Bombensauerstoff bis etwa zum Atmosphärendruck eingelassen.

Die drei Kölbchen wurden der Quarzlampe ausgesetzt (Abstand 5 cm). Nach drei Stunden zeigte nur das Pyridin unter Sauerstoff eine sehr schwache Gelbfärbung. Nach im ganzen 85ständiger Bestrahlung war die Flüssigkeit im Hochvakuum schwach gelblich, im Wasserdampf farblos, im Sauerstoff gelbbraun. *In sauerstofffreiem Wasserdampf erfolgt also keine Photopyridinbildung.*

b) Versuche mit 2-Benzylpyridin in abgeschmolzenen Gefäßen.

Reinstes 2-Benzylpyridin (je $\frac{1}{2}$ cm^3) wurde in Kugelrohren in ähnlicher Weise wie beim Pyridin vorbereitet: 1. im Hochvakuum, 2. in sauerstofffreiem Wasserdampf, 3. in trockenem Sauerstoff. Die drei Kugelrohre wurden gleichzeitig in zunächst 30 cm Abstand von der Quarzlampe bestrahlt. Die erste ganz schwache Gelbfärbung wurde nach etwa 15 Minuten bei 2. beobachtet. Nach etwa 30 Minuten

³⁴ Die Untersuchung des Glases mit dem Eisenbogen verdanken wir Herrn Professor E. HASCHEK (II. Physikal. Inst. d. Univ. Wien).

³⁵ K. ZIEGLER und H. WOLLSCHITT, Liebigs Ann. 479, 1930, S. 133.

zeigte sich bei 3. schwache Gelbfärbung, die allmählich zunahm und nach etwa sechs Stunden jene Färbung von 2. bei weitem übertraf, während bei 1. keinerlei Veränderung zu bemerken war. Hierauf wurde im Abstand von 3 *cm* (bei zirka 85°) noch etwa 90 Stunden bestrahlt. Bei Tageslichtbetrachtung konnte folgende Veränderung festgestellt werden: 1. war äußerst schwach gelblich, 2. hell gelbbraun, 3. dunkelbraun.

Die Kugelrohre wurden jetzt geöffnet und mit ammoniakalischer Silberlösung nach TOLLENS und mit Anilinhydrochlorid geprüft; auch wurden Filtrierpapiere mit alkoholischen Lösungen imprägniert und bestrahlt: 1. verhielt sich wie reines, unbestrahltes 2-Benzylpyridin, 2. gab mit Silberlösung eine sehr schwache, mit Anilinhydrochlorid keine Reaktion, 3. verhielt sich wie an der Luft bestrahltes 2-Benzylpyridin.

c) Messung der Sauerstoffabsorption.

Der Apparat bestand aus einem in schräger Stellung an ein Quecksilbermanometer angeschmolzenen Kugelrohr. Ein seitlicher Rohransatz nahe am Manometer, der an die Hochvakuumapparatur angeschmolzen war, wurde nach Einlassen von trockenem Sauerstoff bis zum Atmosphärendruck abgeschmolzen. Der Apparat enthielt 77 *mg* 2-Benzylpyridin und 25.5 *cm*³ Sauerstoff.

Zur Feststellung, ob durch bloße Erwärmung Sauerstoffabsorption eintritt, wurde der Apparat mit einem elektrischen Heizkörper unter Lichtabschluß 42 Stunden bei etwa 100° (maximal 115°) auf der Maschine geschüttelt. Es konnte keine Sauerstoffabsorption festgestellt werden (Kolbeninhalt schwach gelblich).

Bei Bestrahlung in 5 *cm* Abstand (Höchsttemperatur 85°) färbte sich der Kolbeninhalt bei gleichzeitiger Absorption von Sauerstoff braun. Nach etwa 200stündiger Bestrahlung war die Flüssigkeit sehr viskos und die Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption hat beträchtlich abgenommen. Hierbei war die Druckdifferenz auf 258 *mm* (17°) angestiegen. Dies entspricht etwa 0.38 Millimol absorbierten Sauerstoffs auf 0.46 Millimol angewandtes 2-Benzylpyridin. Die Anwesenheit von Wasser ließ sich durch Dampfdruckmessungen zeigen. Der Apparat wurde unter Wasser getaucht und die Drucke bei verschiedenen Temperaturen (11—74°) abgelesen. Die beobachteten Druckdifferenzen stimmten bis etwa 33° mit den berechneten überein, waren aber bei höheren Temperaturen geringer.

IV. Photochemisches Verhalten des 2-Benzoylpyridins.

Mit einer Lösung von 2-Benzoylpyridin in Alkohol imprägniertes Filtrierpapier wird, unter der Quarzlampe direkt oder durch Fensterglas bestrahlt (Abstand 25 *cm*), innerhalb einiger Sekunden gelb,

dann grün und nach etwa einer Stunde dunkelolivgrün, welche Farbe durch weitere Bestrahlung kaum verändert wird. Die Wirkung des Sonnenlichtes ist ungefähr die gleiche. Nach Übergießen mit einer heißen salzsauren Lösung von Anilin oder β -Naphthylamin wird das Papier augenblicklich dunkelrot (etwas blautichig). Die olivgrüne Farbe schlägt mit Zinnchlorürlösung oder schwefliger Säure nach Rotbraun um.

Das reine, an sich sehr schwach gelbliche 2-Benzoylpyridin wird bei Bestrahlung mit der Quarzlampe im Reagenrohr (Quarz oder Glas) erst gelb, dann braunviolett, dunkel braungrün und schließlich beinahe schwarz und viskos. Im Gegensatz zum Verhalten des vorbestrahlten 2-Benzylpyridins zeigt Filtrierpapier, gleichgültig ob mit reinem (vor Licht geschütztem) oder vorbestrahltem 2-Benzoylpyridin imprägniert, beim Bestrahlen dieselbe Färbung.

Um den *Einfluß des Sauerstoffes und Wasserdampfes* bei der photochemischen Veränderung des 2-Benzoylpyridins zu ermitteln, wurde in derselben Weise wie beim 2-Benzylpyridin vorgegangen. Bei gleichzeitiger Bestrahlung der Glaskölbchen im Hochvakuum, im sauerstofffreien Wasserdampf und im trockenen Sauerstoff vertiefte sich die ursprüngliche Farbe in allen drei Gefäßen nach wenigen Minuten. In dem angeschmolzenen Kölbchen mit Wasser zeigte sich bald in der Flüssigkeit eine gelblichgrüne Färbung. Später entstanden darin dunkelgrüne feine Nadeln. Nach 80stündiger Bestrahlung waren alle drei Proben dunkelbraun, am stärksten unter Sauerstoff.

Zur Feststellung, ob Sauerstoff thermisch absorbiert wird, wurde reinstes 2-Benzoylpyridin in einem an ein Quecksilbermanometer angeschmolzenen Kugelrohr (wie beim 2-Benzylpyridin) 20 Stunden bei 100° bis 150° unter Lichtabschluß geschüttelt. Es konnte keine Sauerstoffabsorption und keine Farbvertiefung beobachtet werden. Nach darauffolgender Bestrahlung (Abstand 5 cm, 80°, 62 Stunden) wurde eine Absorption von 0.194 Millimol Sauerstoff auf 0.47 Millimol angewandtes 2-Benzoylpyridin festgestellt. Im Zeitpunkt der Unterbrechung hat die Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption kaum abgenommen.

Da sowohl 2-Benzylpyridin wie auch 2-Benzoylpyridin beim Bestrahlen Sauerstoff aufnehmen, wurden zur Prüfung einer eventuellen auffallenden Wirkung von gebundenem Sauerstoff Lösungen dieser Basen in 2%igem Kollodium auf Glasplatten gegossen und bestrahlt. Die Empfindlichkeit blieb etwa die gleiche wie bei den mit alkoholischen Lösungen imprägnierten Filtrierpapieren.

V. Reaktionsprodukte aus bestrahltem 2-Benzylpyridin.

Die Sauerstoffabsorption durch 2-Benzylpyridin und eine gewisse Ähnlichkeit der Färbungen von mit vorbestrahltem 2-Benzylpyridin einerseits und mit 2-Benzoylpyridin andererseits imprägnierten, bestrahlten Pa-

pieren legten die Vermutung nahe, daß bei Bestrahlung von 2-Benzylpyridin an der Luft 2-Benzoylpyridin entstehe. Um das zu prüfen und gleichzeitig über andere Reaktionsprodukte Aufschluß zu erlangen, wurde wie folgt verfahren.

26.5 g reinstes 2-Benzylpyridin wurden in einem schräggestellten, mit Glaskappe lose verschlossenen, etwa zur Hälfte gefüllten Kugelrohr in 8 cm Abstand mit der Quarzlampe ungefähr 200 Stunden bestrahlt. Der Kolbeninhalt ist dunkelbraun, etwas trüb geworden, und zeigte eine Gewichtszunahme von 0.132 g. Hierauf wurde die Lösung (aus demselben Kolben) im Hochvakuum möglichst vollständig abdestilliert (Badtemperatur 100—115°) und alles in einer Vorlage aufgegangen. Das Destillat war hell grünlichgelb und zeigte (auch eine 2 Monate im Dunkeln aufbewahrte Probe davon) deutliche Ag-Ausscheidung mit TOLLENS' Reagens, Farbvertiefung mit Anilinhydrochlorid und sofortige Entfärbung einer sodaalkalischen Kaliumpermanganatlösung. Verdünnte Lösungen dieses Destillats in Alkohol bzw. Chloroform, Benzol färbten sich im Licht intensiv grün bzw. rotbraun, gelb. Das Destillat wurde nun bei 10 mm im Stickstoffstrom in eine BRÜHLSCHES Vorlage in 5 Fraktionen destilliert. Der größte Teil ging beim Kochpunkt des 2-Benzylpyridins fast farblos über, dann wurde das Destillat allmählich grüngelb und erst gegen Ende der Destillation war ein Ansteigen des Kochpunktes um etwa 16° zu beobachten. Dieser Umstand und die Ähnlichkeit der höchstsiedenden Fraktionen beim Bestrahlen auf Filtrierpapier mit dem 2-Benzoylpyridin deuteten auf eine Anreicherung des 2-Benzoylpyridins. Das leichter flüchtige Destillat wurde, mit frischem 2-Benzylpyridin ergänzt, wieder bestrahlt und destilliert. In gleicher Weise wurden insgesamt vier Versuche ausgeführt.

Die vereinigten höher siedenden Anteile (5.5 g) destillierte man fraktioniert im Hochvakuum in vier Fraktionen: 1. 2.1 g, 2. 1.4 g, 3. 1.1 g, 4. 0.5 g, Rückstand 0.4 g. Die Farbe aller Fraktionen war gelblich bis bräunlich, ein wenig grünstichig.

Nachweis des 2-Benzoylpyridins.

Die Bestimmung des Brechungsexponenten $n_D^{20.0}$ in einem ABBESCHEN Refraktometer ergab für die Fraktionen 1—4 die Werte 1.5788, 1.5790, 1.5924, 1.6046 für reinstes 2-Benzylpyridin 1.5767 und für reinstes 2-Benzoylpyridin 1.6073³⁶.

Zur Identifizierung des Ketons schien das Phenylhydrazon und Semikarbazon am besten geeignet. Aus Fraktion 3 konnten diese beiden Derivate gut kristallisiert erhalten werden. Das Phenylhydrazon schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren bei 137—138° (korr.). Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat (unter I, 2) gab ab-

³⁶ Die hier gefundenen Werte für reines 2-Benzylpyridin und 2-Benzoylpyridin sind niedriger als die mit dem PULFRICH'SCHEN Refraktometer ermittelten (unter I, 1, 2). Diese Abweichungen beruhen, wie durch besondere sorgfältige Versuche festgestellt werden konnte, auf Wasseranziehung aus der Luft.

solut keine Depression; da es sich, streng genommen, um einen Zersetzungspunkt handelt, wurden alle drei Proben gleichzeitig an demselben Thermometer erhitzt.

3·345 mg Substanz gaben 9·706 mg CO₂, 1·798 mg H₂O.

Ber. für C₁₈H₁₅N₃: C 79·08, H 5·53%.

Gef.: C 79·13, H 6·01%.

Das *Semikarbazon* zeigte den Schmelzpunkt 183—184° (korr., schwache Gelbfärbung). Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat (unter I, 2) lag bei genau der gleichen Temperatur. Bei nochmaligem gleichzeitigem Erhitzen nach Erstarren schmolzen alle drei Proben bei 175—178°.

3·425 mg Substanz gaben 8·219 mg CO₂, 1·621 mg H₂O.

Ber. für C₁₈H₁₅ON₄: C 64·97, H 5·04%.

Gef.: C 65·45, H 5·30%.

1, 2-Di- α -pyridyl-1, 2-diphenyläthan.

Der dunkelbraune halb feste Rückstand nach der Hochvakuumdestillation des bestrahlten 2-Benzylpyridins wurde auf Ton abgepreßt. Es ergaben sich hellbraune glitzernde Kristalle in sehr geringer Menge, die aus 50%igem Alkohol mehrmals umgelöst wurden. Farbloser, im Hochvakuum unzersetzt sublimierbarer Körper vom Schmelzpunkt 220—221° (korr.).

2·378 mg Substanz gaben 7·384 mg CO₂, 1·319 mg H₂O

2·900 mg „ „ 9·029 mg CO₂, 1·649 mg H₂O.

Ber. für C₂₄H₂₀N₂: C 85·67, H 6·00%.

Gef.: C 84·69, 84·91, H 6·21, 6·36%.

Die Werte stimmen leidlich mit den für das (bisher in der Literatur nicht verzeichnete) 1, 2-Di- α -pyridyl-1, 2-diphenyläthan, C₂₄H₂₀N₂, berechneten Zahlen. Eine Verunreinigung durch das (bis jetzt unbekannte) 2-Pyridylphenylpinakon, C₂₄H₂₀O₂N₂ (ber. C 78·22, H 5·47), erscheint wohl möglich.

Um festzustellen, ob 2-Pyridylphenylkarbinol bei der Photooxydation von 2-Benzylpyridin auftritt, versuchten wir, das erstere aus den in Betracht kommenden Fraktionen als Phenylurethan abzuscheiden. Es konnte jedoch mittels Phenylisozyanats in benzolischer Lösung kein Urethan erhalten werden.

VI. Photochemisches Verhalten von Papaverin und Papaveraldin.

Bestrahlt man Papaverin in benzolischer Lösung in Quarz- oder Glasgefäßen bei Luftzutritt im (Juli-) Sonnenlicht, so erfolgt nach etwa 10 Minuten Gelbfärbung. Sogar im diffusen Tageslicht werden Lösungen von Papaverin in Methanol, Benzol, Azeton gelblich. Auch festes, pulverisiertes Papaverin wird durch längere Bestrahlung in direktem Sonnenlicht oder auch unter Glas, rascher unter der Quarzlampe, braun. Papaveraldin erwies sich in Lösung als bedeutend lichtempfindlicher,

in fester Form etwas empfindlicher als Papaverin. Mit Papaverin- oder Papaveraldinlösungen (desgleichen mit vorbestrahlten Lösungen) imprägnierte Filtrierpapiere werden unter der Quarzlampe gelb. Grünfärbung konnte nie beobachtet werden. Das bestrahlte Papaverin- bzw. Papaveraldinpapier wird von heißen salzsauren Lösungen von Anilin oder β -Naphthylamin nicht oder kaum verändert bzw. gelb gefärbt (Farbe der Papaveraldinsalze).

In folgender Weise ist es gelungen, das *Papaveraldin* als Produkt der Photooxydation zu isolieren. 1.6 g reines Papaverin wurden in 100 cm³ thiophenfreiem Benzol³⁷ gelöst und in lose verschlossenem Quarzkolben dem Sonnenlicht drei Tage ausgesetzt (Höchsttemperatur 40°). Hernach resultierte eine dunkelbraune Lösung mit etwas Niederschlag. Nach Absaugen des Benzols im Wasserstrahlvakuum wurde der Rückstand gepulvert, zweimal mit kaltem Äthylalkohol digeriert und abgesaugt. (Bekanntlich ist Papaverin in Alkohol viel leichter löslich als Papaveraldin.) Der braune Niederschlag, der im wesentlichen aus Papaveraldin bestand, wurde aus Alkohol umkristallisiert. Es ergaben sich 0.13 g hellbraune Substanz vom Schmelzpunkt 204—205° und durch nochmaliges Umlösen 0.064 g analysenreines *Papaveraldin*, das in Schmelz- und Mischschmelzpunkt 210° (korr., unter Braunfärbung) mit durch Chromsäureoxydation erhaltenem Papaveraldin vollkommen übereinstimmte.

3.141 mg Substanz gaben 7.824 mg CO₂, 1.503 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₁₉O₃N: C 67.96, H 5.42%.

Gef.: C 67.93, H 5.36%.

Zur weiteren Identifizierung wurde das *Hydrochlorid* hergestellt. Der Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat lag (bei gleichzeitigem Erhitzen der drei Proben) bei 208° (korr.) unter Schäumen und Dunkelfärbung. W. H. PERKIN³⁸ gibt den Schmelzpunkt des Papaveraldinhydrochlorids mit 209° an.

Der *Einfluß der Atmosphäre* auf das photochemische Verhalten der beiden Alkaloide wurde in benzolischer Lösung untersucht: 1. bei Ausschluß der Atmosphäre, 2. bei Gegenwart von sauerstofffreiem Wasser, 3. bei Gegenwart von trockenem Sauerstoff.

1. Thiophenfreies Benzol wurde mit Natrium und Benzophenon³⁹ in

³⁷ Benzol erleidet im Licht keine Veränderung. Vgl. hiezu H. SUIDA, Monatsh. Chem. 33, 1912, S. 1277; G. CIAMICIAN und P. SILBER, Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 417; K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Grundlagen der Photochemie, Dresden und Leipzig, 1933, S. 169.

³⁸ W. H. PERKIN und Mitarbeiter, Journ. Chem. Soc. London 125, 1924, S. 2184.

³⁹ K. ZIEGLER und Mitarbeiter, Liebigs Ann. 473, 1929, S. 30.

ähnlicher Versuchsanordnung geschüttelt, wie oben beim Pyridin beschrieben, bis Blaufärbung eintrat (Benzophenonnatrium). Hierauf wurde das Rohr im Stickstoffstrom an die Vakuumapparatur angeschmolzen, gekühlt, evakuiert, ein Teil des Benzols (5 cm^3) in das mit Papaverin (0.08 g) beschickte Kugelrohr hineindestilliert und nach Kühlen auf -85° abgeschmolzen.

2. Ein Kugelrohr mit einer Benzollösung von Papaverin bei Gegenwart von sauerstofffreiem Wasserdampf wurde ähnlich wie beim Pyridin vorbereitet (Konzentration wie unter 1.).

Die Lösungen von 1. und 2. bleiben nach 40 Stunden Quarzlampenbestrahlung (Abstand 12 cm , Maximaltemperatur 60°) vollkommen farblos. Beide Benzollösungen hinterließen nach freiwilligem Verdunsten in der Dunkelkammer farblose Rückstände, die getrocknet bei gleichzeitiger Bestimmung mit dem ursprünglichen Papaverin genau denselben Schmelzpunkt ergaben. Da nicht umkristallisiert wurde, ist durch Licht keine Veränderung entstanden.

3. 0.04 g Papaverin in 4 g Benzol (gereinigt mit Benzophenonnatrium) wurden im Sauerstoffabsorptionsapparat (vgl. oben, Inhalt etwa 38 cm^3) 48 Stunden unter gelegentlichem Schütteln auf $100-115^\circ$ bei Lichtabschluß erwärmt (der Druck erreichte etwa $3\frac{1}{2}$ Atmosphären, daher Abschluß des Quecksilbermanometers gegen die Außenluft durch Glashahn). Der Druck sank insgesamt von 819 auf 643 mm bei 21° . Somit hat thermische Absorption stattgefunden, die Lösung ist hellbraun geworden.

Durch folgende Versuche konnte jedoch gezeigt werden, daß es sich bei der Photooxydation des Papaverins nicht um eine thermische Reaktion handelt. Eine Lösung von 0.16 g Papaverin in 10 cm^3 Benzol wurde bei Lichtabschluß unter gelegentlichem Schütteln bei Luftzutritt je 48 Stunden erwärmt, u. zw. auf $60-70^\circ$, $40-50^\circ$ und schließlich auf $30-40^\circ$. Die tieferen Temperaturen wurden angewendet, um einer Verdünnung des Luftsauerstoffs durch Benzoldampf Rechnung zu tragen. Der getrocknete Rückstand aus der erhaltenen farblosen Lösung zeigte (ohne Umkristallisation) bei gleichzeitiger Bestimmung mit dem ursprünglichen Papaverin den unveränderten Schmelzpunkt $146-147^\circ$.

Ähnliche Versuche mit Papaveraldin führten zu durchaus verschiedenen Ergebnissen. Die Benzollösungen bei Abschluß der Atmosphäre und bei Gegenwart von sauerstofffreiem Wasser werden schon nach kurzer Quarzlampenbestrahlung hellgelb, dann braun, nach 40 Stunden noch dunkler und enthalten beträchtliche Niederschläge, die sich bei 65° (Wasserbad) nicht lösen. Eine fast farblose Lösung von 0.02 g Papaveraldin in 4 g Benzol (gereinigt mit Benzophenonnatrium) zeigte im trockenen Sauerstoff bei angeschmolzenem Manometer nach 48stündiger Erwärmung auf $100-115^\circ$ bei Lichtabschluß gar keine Absorption und keine Farbvertiefung. Die Bestrahlung erfolgte gleichzeitig mit einem Blindversuch (reinstes Benzol in Sauerstoff in gleichartigem Apparat) in 6 cm Abstand von der Quarzlampe bei einer Höchsttemperatur von 80° . Die Papaveraldinlösung wurde sehr bald gelb und dann braun. Der Druck nahm nach 100stündiger Bestrahlung von 805 auf 723 mm bei 21° ab. Die Blindprobe zeigte absolut keine Veränderung.

VII. Einfluß des Lichtes verschiedener Wellenlängen auf Benzylpyridine, Benzoylpyridine und einige Derivate.

Durch die folgende Untersuchung wurde die Abhängigkeit der photochemischen Veränderung (soweit sie sich durch Farbbildung kundgibt) von der Wellenlänge des einwirkenden Lichtes festgestellt. Streifen von gehärtetem Filtrierpapier (Schleicher & Schüll, Nr. 575) wurden mit methylalkoholischen Lösungen der zu prüfenden Körper getränkt. Die Konzentrationen waren im allgemeinen zirka 0.005 Millimol pro Quadratcentimeter, beim Papaverin aber (wegen zu geringer Löslichkeit in Methanol) und beim Papaveraldin (in Chloroform) etwa nur halb so hoch. Wegen der bedeutenden Flüchtigkeit des Pyridins wurde starkes Filtrierpapier (Nr. 598) mit der unverdünnten Base getränkt. Die Streifen wurden, nach freiwilligem Trocknen, über eine Glasplatte gespannt, in die Kassette des Spektrographen eingesetzt (Quarzspektrograph von C. LEISS, Lichtstärke 1:5, dessen Spalt mit der Quecksilberlampe in 5 cm Abstand direkt beleuchtet wurde). In nachstehender Tabelle sind die Beobachtungen zusammengestellt:

Einwirkung des spektral zerlegten Lichtes der Hg-Lampe auf Pyridinderivate.

Intensitätsskala der abgebildeten Spektrallinien: 1 kaum sichtbar, 2 sehr schwach, 3 schwach, 4 stark, 5 sehr stark.

Verbindung	Farbe der Linien	Stdn. expon.	Wellenlängen in $m\mu$														
			405	365	334	313	302	297	289	280	275	270	265	254	248	240	238
Pyridin	gelbbraun	5										1	4	4	2	2	1
2-Benzylpyridin, reinst	gelbbraun, graugrün*	15		3		3	3	3	1	3	2	2	4	4	3	2	1
4-Benzylpyridin	gelbbraun, graugrün*	14		1		1	1	1		1	1	1	2	2	1	1	
2-Pyridylphenylkarbinol	gelb, graugrün*	8		3		3	3	3	1	3	2	2	4	4	3	1	1
2-Benzoylpyridin†	olivgrün	2	1	5	2	5	5	4	2	3	2	2	3	3	3	2	2
3-Benzoylpyridin†	gelbbraun	8		2	1	2	2	2		1			1	1	1	1	
4-Benzoylpyridin	gelbbraun	16		3	1	3	2	1		1			1	1	1	1	
2-Chinolylphenylketon	violett-grau	16		3	2	3	3	3	1	2	1	1	2	2	1	1	1
Papaverin	gelbbraun	21		3	1	3	3	2	1	1			1	1			
Papaveraldin†	gelbbraun	15	3	4	1	3	3	2		1			1	1	1	1	1

* Die Linien > 275 sind graugrün, die Linien $< 275 m\mu$ gelbbraun bzw. gelb; der Übergang ist unscharf (Mischfarbe); die graugrünen Linien, die offenbar der Bildung der Ketonbasen zuzuschreiben sind, erscheinen mehrere Stunden später als die gelbbraunen.

† An sich schwach gelblich.

Es wurden noch folgende Körper auf imprägnierten Filtrierpapieren mit der Quarzlampe geprüft: Ein innerhalb enger Grenzen siedendes Gemisch von Dibenzylpyridinen, 2-(*p*-Nitrobenzyl)-pyridin, 2-(*o*,*p*-Dinitrobenzyl)-pyridin und 2-Benzoylimidazol⁴⁰. Die vier Substanzen zeigten eine viel geringere Lichtempfindlichkeit als 2-Benzylpyridin; von einer Untersuchung im spektral zerlegten Licht wurde daher abgesehen.

Zusammenfassung.

1. Die Darstellung des 2-Benzylpyridins und 4-Benzylpyridins wird verbessert.

2. Die spezifischen Molrefraktionen des 2- und 4-Benzylpyridins und des 2-Benzoylpyridins werden erstmalig ermittelt und ein Vergleich mit anderen Pyridinderivaten gezogen.

3. Es wird festgestellt, daß beim Bestrahlen von 2-Benzylpyridin an der Luft neben einem flüchtigen Körper von Aldehydcharakter (und einem Harz) 2-Benzoylpyridin (als Hauptprodukt) und höchstwahrscheinlich 1,2-Di- α -pyridyl-1,2-diphenyläthan (in geringer Menge) gebildet werden.

4. Aus dem Papaverin entsteht durch Photooxydation das Papaveraldin.

5. Das Verhalten von Pyridin, 2-Benzylpyridin, 2-Benzoylpyridin, Papaverin und Papaveraldin (die beiden letzteren in Benzollösung) bei Bestrahlung mit der Quarzlampe in Glasgefäßen wird untersucht:

- a) bei strengem Ausschluß der Atmosphäre,
- b) bei Anwesenheit von sauerstofffreiem Wasserdampf,
- c) bei Anwesenheit von trockenem Sauerstoff (mit Messung der Sauerstoffabsorption).

6. Bei einer Reihe von Benzylpyridinderivaten wird die Empfindlichkeit im spektral zerlegten Licht geprüft.

Es sei auch an dieser Stelle Herrn Professor E. ABEL (Technische Hochschule in Wien) und Herrn Professor O. KRUMPEL (Graphische Lehr- und Versuchsanstalt in Wien) für entlehene Apparate bestens gedankt.

Ferner gebührt der *Quarzlampen-Gesellschaft* in Linz (Stammhaus *Hanau*) Dank und Anerkennung für die durch Vermittlung des Herrn Direktor K. HERZ erfolgte leihweise Überlassung eines fabriksneuen Quarzbrenners mit Reflektor und Stativ für die vorliegende Arbeit.

⁴⁰ Eine Probe von sehr reinem 2-Benzoylimidazol wurde uns von Herrn Professor A. SONN, Königsberg, in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Über die Einwirkung von aromatischen Oxysulfosäuren auf Hippursäure

(I. Mitteilung)

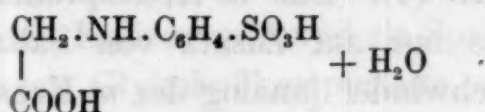
Von

GUIDO MACHEK

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Eingelangt am 28. Februar 1935. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Februar 1935)

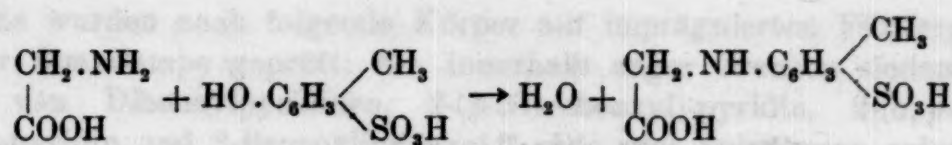
Im fünften und sechsten Band der Monatshefte für Chemie berichtet Josef ZEHENTER¹ über eine Säure, die er durch Erhitzen einer Mischung von Phenol und Hippursäure mit konzentrierter Schwefelsäure erhielt. Auf Grund der mitgeteilten Versuche vermutet er in ihr, allerdings mit allem Vorbehalt, ein mit einem Molekül Wasser kristallisierendes Sulfophenylglykokoll, das etwa durch die Formel



wiederzugeben wäre. Über die Stellung der Sulfogruppen in bezug auf den Glykokollrest konnten die durchgeführten Kalischmelzen keinen Aufschluß geben.

Über Anregung des Autors griff ich diese Versuche wieder auf und prüfte zunächst das Verhalten der Hippursäure gegenüber den drei Kresolen bei Gegenwart von Schwefelsäure. Unter den im experimentellen Teil ausführlich beschriebenen Bedingungen konnte ich, ausgehend von allen drei Kresolen, schön kristallisierende, scharf schmelzende Verbindungen ähnlicher Art, wie sie ZEHENTER beim Umsatz mit Phenol beschreibt, erhalten. Der naheliegende Gedanke, der ja ZEHENTER zur Annahme eines Sulfophenylglykokolls führte, war der, daß auch bei den Kresolen unter dem wasserabspaltenden und kondensierenden Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure eine Vereinigung des aus der Hippursäure abgespaltenen Glykokollrestes mit den sulfurierten Kresolen stattfinde, daß also mit anderen Worten Sulfotolylglykokolle nach der Gleichung

¹ JOSEF ZEHENTER, Monatsh. Chem. 5, 1884, S. 332, und 6, 1885, S. 523, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 93, 1884, S. 332, und 94, 1885, S. 523.

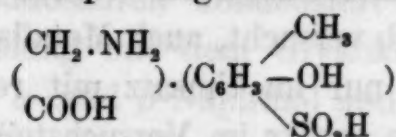


entstünden. Die Analysenergebnisse würden nun wie beim vermuteten Sulfophenylglykokoll so auch bei den hier etwa entstehenden Sulfotolylglykokollen dazu zwingen, in ihnen Verbindungen anzunehmen, die mit einem Molekül Wasser kristallisieren. Nun ist es einigermaßen befremdend, daß es weder ZEHENTER noch mir gelang, das Kristallwasser bei diesen Körpern nachzuweisen. Trotz längeren Erhitzens auf höhere Temperaturen kann keine Gewichtsabnahme beobachtet werden. Des weiteren gibt folgende Beobachtung zu Bedenken Anlaß: Die Reaktionsprodukte aus allen drei Kresolen (und ebenso das aus dem (Phenol) zeigen mit Eisen-III-chlorid in wässriger Lösung charakteristische Farbreaktionen, Reaktionen, wie sie durch Bildung der unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zu erwartenden Oxysulfosäuren allein schon verursacht würden. So gibt das aus dem *o*-Kresol erhaltene Reaktionsprodukt mit Ferrichlorid eine blauviolette Färbung, die auf Zusatz von Mineralsäure oder Alkohol verschwindet, geradeso wie bei der *o*-Kresolsulfosäure-(4). Das *m*-Kresolprodukt zeigt gleiche Färbung, die allerdings nur auf Zusatz von Salzsäure, nicht aber auf Alkoholzugabe verschwindet [analog der *m*-Kresolsulfosäure-(4)]. Der vom *p*-Kresol sich ableitende Körper endlich verursacht intensive Blaufärbung, durch Mineralsäure verschwindend, auf Zusatz von Alkohol bestehen bleibend, entsprechend der *p*-Kresolsulfosäure-(2)². Diese auffällige Übereinstimmung in den Farbreaktionen, die jedenfalls auf Konto des phenolischen Hydroxyls zu buchen sind, zwingt wohl zur Annahme, daß in den hier beschriebenen Reaktionsprodukten das phenolische Hydroxyl erhalten bleibt und nicht unter Wasserabspaltung bei Vereinigung des Glykokolls mit den sulfurierten Kresolen im Sinne der oben gegebenen Gleichung verlorenggeht. Von diesem abgesehen, sprechen gegen eine derartige Kondensation zu den anfangs vermuteten Sulfotolylglykokollen die Versuche, diese zwecks Ortsbestimmung der eingetretenen Sulfogruppe hydrolytisch zu spalten, Versuche, die nicht nur durchwegs negativ verliefen, sondern vielmehr eine bemerkenswerte Stabilität der erhaltenen Körper gegen saure Eingriffe selbst bei erhöhtem Druck offenbarten. Die Methoden, das phenolische Hydroxyl durch Substitutionen in ihm, also etwa durch Azetylierung der Benzoylierung, nachzuweisen, hatten bei den schon vorauszusehenden vielseitigen Angriffsmöglichkeiten der betreffenden Reagentien keinen Erfolg, führ-

² BEILSTEIN, IV. Aufl., Bd. XI, S. 253, 257 u. 259.

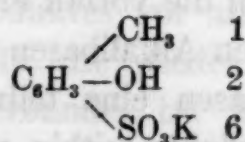
ten vielmehr zu bräunlich schmierigen Massen, die zu einer weiteren Untersuchung wenig einladend waren.

Auf Grund dieser Befunde mußte wohl die Annahme der Bildung von Sulfotolylglykokollen aufgegeben werden. Es bleibt in Übereinstimmung mit den analytischen Ergebnissen wohl nur mehr die Deutung, daß es zwischen der aus der Hippursäure freiwerdenden Aminosäure, dem Glykokoll und den durch Sulfurierung aus den Oxybenzolen entstandenen Oxysulfosäuren zur Entstehung einer Molekülverbindung oder eines Salzes kommt, wobei hier allerdings die Grenze zwischen Molekülverbindung und Salz kaum anzugeben sein dürfte. Vermutlich handelt es sich also um Körper folgender Konstitution:



Dann erklärt sich auch die vordem betonte Unmöglichkeit, das Kristallwasser in den primär vermuteten Sulfotolylglykokollen nachzuweisen, erklären sich die beschriebenen Farbreaktionen mit Eisen-III-chlorid.

Für den Salzcharakter spricht vielleicht die Tatsache, daß es mir nun gelang, die Körper durch Einwirkung von Alkalien zu spalten. Dabei ergab z. B. die aus Hippursäure und *m*-Kresol erhaltene Verbindung nach Umsatz mit Kaliumhydroxyd als Spaltprodukt, neben der in Lösung verbleibenden Glykokollkomponente, das Kalisalz der *m*-Kresolsulfosäure-(4):



Das derart erhaltene Salz ist trotz mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser im lufttrockenen Zustand kristallwasserfrei, während in der Literatur nur ein mit zweieinhalb Molekülen Wasser kristallisierendes Kalisalz dieser Kresolsulfosäure beschrieben ist³.

Stets bilden sich diese Verbindungen in äquimolekularem Verhältnis, d. h. 1 Mol Aminosäure auf 1 Mol Oxysulfosäure, trotzdem die gewählten Mengen der Ausgangsstoffe auch andere Verhältnisse zuließen. Weiters scheinen vor allem Monosulfosäuren zu dieser Salz- bzw. Molekülbildung zu neigen, obwohl auf Grund der Versuchsbedingungen auch die Möglichkeiten zum Zustandekommen von Polysulfosäuren gegeben wären. So liefert beispielsweise das *m*-Kresol bei überschüssiger Schwefelsäure nicht nur in der Hitze, sondern selbst in der Kälte eine Disulfosäure⁴. Hier aber werden trotz Anwendung über-

³ BEILSTEIN, IV. Aufl., Bd. XI, S. 257.

⁴ AD. CLAUS und J. KRAUSS, Ber. D. ch. G., 20, 1887, S. 3090.

schüssiger Schwefelsäure, hoher Temperatur und vielstündigem Erhitzen nachweisbar nur die Monosulfosäuren mit dem Glykokoll gekuppelt. Die Reaktion dürfte sich also wahrscheinlich folgend abspielen: Zunächst werden die Oxybenzole sulfuriert, wobei primär jedenfalls Monosulfosäuren entstehen. Diese hydrolysieren die Hippursäure und treten dann mit dem freiwerdenden Glykokoll salzbildend zusammen. Die solcherart fixierten Monosulfosäuren sind nun offenbar vor der weiteren Sulfurierung geschützt.

Ihrem chemischen Charakter nach sind die erhaltenen Verbindungen Säuren, die ihre stark saure Reaktion vor allem der Sulfo-Gruppe verdanken. Kohlensaure Salze werden unter Aufbrausen leicht gelöst. Deshalb habe ich versucht, auch Metallsalze darzustellen. Allerdings gelang mir dies nur im Umsatz mit relativ schwachen Basen wie etwa der Silberbase, wofür im Versuchsteil als Beispiel das Silber-salz der aus dem *p*-Kresol erhältlichen Säure angeführt ist. Ebenso dürften im Wege ihrer Darstellung (siehe Experimenteller Teil) auch die Bleisalze entstehen, die aber in Wasser leicht löslich sind (wie dies auch von den Bleisalzen der entsprechenden Kresolsulfosäuren bekannt ist), also nicht ausfallen und bei der folgenden Entbleiung mit Schwefelwasserstoff wieder zersetzt werden. Die Versuche zur Gewinnung von Salzen mit relativ stärkeren Basen (Bariumsalze) führten zu keinem befriedigenden Ergebnis, sondern zu uneinheitlichen Produkten. Mit Hinblick auf die vorhin erwähnte Spaltfähigkeit dieser Substanzen durch die starken Alkalibasen ist dies begreiflich, da jedenfalls schon mittelstarke Basen eine teilweise Spaltung herbeiführen dürften, die erhaltenen Produkte mithin schwer trennbare Mischungen der abgespaltenen oxysulfosauren Salze mit den Salzen des noch nicht zersetzten Molekülkomplexes Aminosäure—Oxysulfosäure darstellen.

Ich habe anschließend die von ZEHENTER am Phenol durchgeführten Versuche wiederholt und kann die von ihm mitgeteilten Analyse-ergebnisse bestätigen. Allerdings müssen wir, in Anlehnung an die bei den Kresolen gemachten Erfahrungen, die Annahme der Bildung eines Sulfophenylglykokolls aufgeben, haben vielmehr auch hier die Entstehung einer salzartigen Molekülverbindung zwischen der amphoteren Aminosäure und der Phenolsulfosäure zu vertreten. Damit finden auch seine erfolglosen Versuche, das Phenol mit dem aus der Hippursäure freiwerdenden Glykokoll durch bloße Druckerhitzung mit Wasser oder durch Anwendung von Salzsäure oder Chlorzink an Stelle der Schwefelsäure zu kondensieren, eine zwanglose Erklärung. Es fehlte unter diesen Bedingungen eben die zur Salzbildung mit der Aminosäure nötige saure Komponente, die Sulfosäure. Hinzufügen will ich noch,

daß zur Bildung dieser Salze auch das freie Glykokoll geeignet und ebenso reaktionsfähig zu sein scheint wie das durch Spaltung der Hippursäure gewissermaßen im Entstehungszustande befindliche. Jedenfalls führte der Umsatz von beispielsweise Phenol und Schwefelsäure mit käuflichem Glykokoll (Kahlbaum) in praktisch gleicher Ausbeute und gleicher Reinheit zum selben Reaktionsprodukt wie bei Anwendung der entsprechenden Hippursäuremenge an Stelle des Glykokolls.

Zum Schluß seien in Kürze noch die Ergebnisse mitgeteilt, die analoge Versuche mit den Naphtholen ergaben und die erweisen, daß im Prinzip auch Oxysulfosäuren kondensiert aromatischer Kohlenwasserstoffe zur Salzbildung mit dem Glykokoll befähigt sind. Als Beispiele wählte ich das α - und β -Naphthol und brachte diese mit Hippursäure und Schwefelsäure zur Wechselwirkung. Negativ blieben die mit α -Naphthol angestellten Versuche. Jedenfalls war es nicht möglich, aus der Reaktionsmasse nennenswerte Mengen einer kristallisierenden Substanz abzuscheiden. Anders beim isomeren und im allgemeinen auch reaktionsfähigeren β -Naphthol. Die hier erhältliche salzartige Verbindung entspricht in ihrem Aufbau den an den Kresolen und am Phenol beobachteten Körpern. Wie dort, so verbleibt auch hier die Hydroxylgruppe im Molekülverband und offenbart sich unter anderem in einer schwach blaugrünen Eisen-III-chloridreaktion, die vermuten läßt, daß am Aufbau des Reaktionsproduktes vor allem die Naphthol-(2)-sulfosäure-(6)⁵ beteiligt sein dürfte, die wieder im äquimolekularen Verhältnis mit dem Glykokoll verbunden ist. Eindeutig beweist die Analyse, daß in Übereinstimmung mit den an den Kresolen erzielten Erfolgen auch hier nur die Monosulfosäuren zur Salzbildung neigen, obwohl die Sulfurierung des β -Naphthols mit überschüssiger Schwefelsäure bei mehrstündigem Erhitzen auf Temperaturen über 100° überwiegend zu Disulfosäuren führen müßte.

Versuche.

Einwirkung von *o*-Kresol und Schwefelsäure auf Hippursäure.

10 g Hippursäure und 10 g *o*-Kresol werden mit 20 g konzentrierter Schwefelsäure 20 Stunden im Xylolbad (Innentemperatur zirka 120°) erhitzt (Aufsatz eines Chlorkalziumrohres). Es wird keine Gasentwicklung beobachtet. Die heiße Reaktionsmasse wird in eine reich-

⁵ BEILSTEIN, 4. Aufl., Bd. XI, S. 282.

liche Menge kalten Wassers eingegossen, wobei sich der Großteil der Benzoessäure, mehr oder weniger rötlich gefärbt, abscheidet. Die letzten Benzoessäurereste werden dem Filtrat durch Extraktion mit Äther entzogen (zusammen 6.9 g Benzoessäure, also quantitativer Zerfall der Hippursäure). Nach dem Verjagen des Äthers und weitgehendem Einengen am Wasserbad wurde die überschüssige Schwefelsäure durch Zugabe von reinstem, frisch gefälltem Bleikarbonat abgesättigt. Im ablaufenden Filtrat erfolgt die Entbleiung durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wieder stark verdünnte, am Wasserbad erhitzte Lösung. Das vom Schwefelblei befreite Filtrat wird nun am Wasserbad bei möglichst tiefer Temperatur unter gleichzeitigem Darüberblasen von Luft eingengt, eventuell mit Tierkohle einmal aufgekocht und schließlich auf ein kleines Volumen gebracht. Meist scheiden sich schon nach mehrstündigem Stehen (eventuell im Vakuumexsikkator) derbe Kristallpolster ab, und nach 24 Stunden ist die ganze Masse zu einem dicken Kristallbrei erstarrt. Das nach dem Absaugen weiße Rohprodukt (10.8 g, d. s. 73.5% der Theorie, bezogen auf Hippursäure) wird mit wenig absolutem Alkohol kurz gewaschen und ist nun schon analysenrein. Nach einmaligem Umkristallisieren aus einer geringen Menge heißen Wassers, womit allerdings wegen der leichten Löslichkeit beträchtliche Verluste verbunden sind, bleibt der Schmelzpunkt konstant, nämlich 161—162° (korr.). Die Schmelze wird allmählich rot. Die Analyse des in rosettenartig angeordneten Nadeln und Blättchen kristallisierenden Körpers ergab folgende Werte:

4.535 mg Substanz gaben 6.861 mg CO₂ und 2.039 mg H₂O

8.899 mg „ „ 0.431 cm³ N (711 mm, 21°)

5.071 mg „ „ 4.465 mg BaSO₄.

Ber. für C₉H₁₃O₆NS: C 41.04, H 4.98, N 5.32, S 12.18%.

Gef.: C 41.26, H 5.03, N 5.26, S 12.09%.

Die Substanz ist in Wasser mit stark saurer Reaktion leicht löslich, ebenso in Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Amylalkohol. Die übrigen organischen Lösungsmittel vermögen sie nicht zu lösen. Mit Eisen-III-chlorid blauviolette Färbung, durch Zusatz von Mineralsäure oder Alkohol verschwindend.

Einwirkung von *m*-Kresol und Schwefelsäure auf Hippursäure.

10 g *m*-Kresol, 10 g Hippursäure und 20 g konzentrierter Schwefelsäure werden 20 Stunden im Xylolbad erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschieht so, wie beim *o*-Kresol angegeben. Aus der eingengten Lösung kristallisieren über Nacht zu Drusen vereinte Blättchen und

Nadeln aus. Die Ausbeute betrug 10.5 g rein weißes Rohprodukt (71.45% der Theorie), das nach kurzem Waschen mit Alkohol schon analysenrein ist (Gef.: C 41.21, H 5.17, N 5.51, S 12.17%). Die aus wenig heißem Wasser in Form farbloser Blättchen und Säulen ausfallende Substanz schmilzt bei 175—176° (korr.) zu klarer Schmelze, die sich erst nach längerer Zeit und nicht so stark rötet wie die des Umsetzungsproduktes vom *o*-Kresol.

4.287 mg Substanz gaben 6.482 mg CO₂ und 1.958 mg H₂O

8.709 mg „ „ 0.426 cm³ N (725 mm, 23°)

5.704 mg „ „ 5.087 mg BaSO₄.

Ber. für C₉H₁₃O₆NS: C 41.04, H 4.98, N 5.32, S 12.18%.

Gef.: C 41.24, H 5.11, N 5.38, S 12.25%.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie beim vorhin beschriebenen Einwirkungsprodukt von *o*-Kresol. Gleichartig ist auch die Farbreaktion mit Ferrichlorid, nur daß sie hier nach Zusatz von Alkohol nicht verschwindet.

Spaltung des Glykokoll-*m*-Kresolsulfosäure-Komplexes durch Kalilauge.

5 g der Substanz werden in Wasser gelöst, die Lösung wird mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht. Nach einigem Digerieren in der Kälte wird mit einem geringen Überschuß von der berechneten Menge Salzsäure angesäuert und nun am Wasserbad eingedampft. Schon nach kurzer Zeit erfolgt Ausscheidung einer weißen kristallisierten Substanz. Das Einengen wird noch einige Zeit fortgesetzt. Nach dem Erkalten saugt man ab und wäscht mit kaltem Wasser nach. Nun wird der Körper aus heißem Wasser so oft umkristallisiert, bis die ablaufende Mutterlauge absolut chlorfrei ist. Die so erhaltene Substanz stellt farblose Stäbchen organischer Natur dar, die Schwefel und Kalium enthalten, aber frei von Stickstoff und Chlor sind. Die wässrige, neutral reagierende Lösung zeigt violette Eisenchloridreaktion. Die Vermutung, daß es sich hier um das Kaliumsalz einer *m*-Kresolsulfosäure handle, wurde durch die Analyse eindeutig bestätigt. Da in der Literatur nur ein Kaliumsalz dieser Säure angeführt ist, das mit zweieinhalb Mol Wasser kristallisiert, wurde die lufttrockene Substanz fünf Stunden lang auf 115° erhitzt, ohne daß dabei eine auf die Abspaltung von Kristallwasser zu buchende Gewichtsabnahme zu beobachten war.

Die Kaliumbestimmung des lufttrockenen Salzes wurde sowohl durch Abrauchen mit Schwefelsäure in der Mikromuffel nach PREGL als auch durch Rückstandsbestimmung bei der C-H-Verbrennung durchgeführt.

11·673 mg Substanz gaben 4·481 mg K_2SO_4 ... I
 5·498 mg „ „ 7·507 mg CO_2 , 1·466 mg H_2O , 2·119 mg K_2SO_4 ... II.

Ber. für $C_7H_5O_4SK$: C 37·13, H 3·12, K 17·29%.

Gef.: K 17·23% I
 C 37·24, H 2·98, K 17·30% II.

Die Analyse bestätigt also, daß dieses Kaliumsalz wasserfrei ist. Da die durch Eisen-III-chlorid entstehende tiefviolette Färbung auf Zusatz von Alkohol nicht verschwindet, handelt es sich hier offenbar um ein Salz der *m*-Kresolsulfosäure-(4), auch als 3-Oxytoluolsulfosäure-(6) bezeichnet, und nicht um das von ZEHENTER beschriebene Kaliumsalz der 3-Oxytoluolsulfosäure-(x), das übrigens auch kristallwasserhaltig ist⁶.

Einwirkung von *p*-Kresol und Schwefelsäure auf Hippursäure.

10 g *p*-Kresol, 10 g Hippursäure und 20 g konzentrierter Schwefelsäure gelangen unter denselben Bedingungen wie das *o*- und *p*-Isomere zum Umsatz. Gleicherart ist auch die weitere Aufarbeitung. Zu bemerken ist, daß hier die Reaktionsmasse, wohl infolge irgendwelcher geringfügiger Nebenreaktionen, unangenehmen, fäzesartigen Geruch zeigt, der beim Kochen mit Tierkohle merklich zurückgeht und im schließlich erhaltenen, rein weißen Rohprodukt gänzlich verschwunden ist (12·5 g, d. s. 85·06% der Theorie). Wieder genügt kurzes Waschen mit Alkohol, um die Säure schon analysenrein zu erhalten (Gef.: C 41·26, H 4·96, N 5·35, S 11·95%). Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser schmilzt die in farblosen Nadeln und Blättchen kristallisierende Substanz bei 180—181° (korr.), zeigt also von allen drei strukturisomeren Körpern den höchsten Schmelzpunkt (die Schmelze wird rasch dunkelrot).

4·162 mg umkristallisierter Substanz gaben 6·274 mg CO_2 und 1·876 mg H_2O
 10·080 mg „ „ „ 0·495 cm³ N (717 mm, 23°)
 4·764 mg „ „ „ 4·192 mg $BaSO_4$.

Ber. für $C_9H_{13}O_6NS$: C 41·04, H 4·98, N 5·32, S 12·18%.

Gef.: C 41·11, H 5·04, N 5·34, S 12·09%.

Bei denselben Löslichkeitsverhältnissen in den verschiedenen Solventien im Vergleich mit den beiden vordem beschriebenen Körpern zeigt sich als einziger Unterschied, daß sich diese Säure auch in Amylalkohol leicht löst. Eisen-III-chlorid verursacht intensive Blaufärbung, die durch Zugabe von Mineralsäure, nicht aber auf Zusatz von Alkohol zum Verschwinden gebracht wird. Die Farbreaktion mit Ferrisalz ist mithin ein Mittel, um die drei Säuren voneinander zu unterscheiden.

⁶ BEILSTEIN, 4. Aufl., Erg.-Bd. XI, S. 60, bzw. J. ZEHENTER, Monatsh. Chem. 40, 1919, S. 388, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 128, 1919, S. 388.

Darstellung des Silbersalzes.

Etwa 2 g der aus *p*-Kresol und Hippursäure erhaltenen Säure werden mit reinem geschlämmtem Silberkarbonat (aus Silbernitrat und Natriumkarbonat frisch gefällt) in heißer Lösung bis zur beginnenden Trübung neutralisiert. Nach dem Absaugen wird im Vakuum über Schwefelsäure eingeeengt, das sich abscheidende Salz abgesaugt und nun noch zweimal aus Wasser umkristallisiert. (Die hohe Lichtempfindlichkeit erfordert womöglich Ausschluß von Tageslicht.) Das Salz stellt seidig glänzende, zu Büscheln vereinte lange Nadeln dar. Die lufttrockene Substanz verliert weder beim Stehen über Schwefelsäure im Vakuum noch beim zweistündigen Erhitzen auf 100° an Gewicht. Erst bei längerem und stärkerem Erhitzen im Vakuum (im Dunkeln) färbt sich das Salz dunkel, ohne aber einen nennenswerten Gewichtsverlust zu erleiden.

6.653 mg Substanz gaben 7.145 mg CO₂ und 1.960 mg H₂O
 15.196 mg „ „ 0.482 cm³ N (727 mm, 21°)
 7.958 mg „ „ 5.179 mg BaSO₄
 18.246 mg „ „ 7.001 mg AgCl.
 Ber. für C₉H₁₁O₆NSAg: C 29.19, H 3.27, N 3.79, S 8.66, Ag 29.15%.
 Gef.: C 29.29, H 3.30, N 3.52, S 8.94, Ag 28.88%.

Einwirkung von Phenol und Schwefelsäure auf Hippursäure bzw. Glykokoll.

10 g frisch destilliertes Phenol wurden mit 10 g Hippursäure und 20 g konzentrierter Schwefelsäure 20 Stunden im Xylolbad erhitzt. Es folgt die übliche Aufarbeitung. Die mit Alkohol gewaschene Substanz stellt rein weiße, zu Polstern vereinte Blättchen dar (9.3 g, d. s. 66.8% der Theorie). Nach dem Umkristallisieren aus Wasser liegt der Schmelzpunkt bei 185—186° (korr.), die Schmelze ist gelbrot.

4.521 mg Substanz gaben 6.419 mg CO₂, 1.859 mg H₂O
 11.885 mg „ „ 0.614 cm³ N (709 mm, 18°)
 4.864 mg „ „ 4.501 mg BaSO₄.
 Ber. für C₈H₁₁O₆NS: C 38.53, H 4.45, N 5.62, S 12.87%.
 Gef.: C 38.72, H 4.60, N 5.65, S 12.71%.

Die wässrige Lösung wird mit Eisen-III-chlorid rotviolett; die Färbung verschwindet durch Salzsäurezusatz, wird braun nach Zugabe von viel Alkohol.

Unter denselben Bedingungen wurden analoge Mengen von Glykokoll (4.2 g), Phenol (10 g) und konzentrierter Schwefelsäure (20 g) im Xylolbad erhitzt. Die Ausbeute betrug hier 8.5 g (61.1% der Theorie). Die aus Wasser umkristallisierte Substanz zeigt denselben

Schmelzpunkt wie die aus Hippursäure gewonnene (185—186°). Der Mischschmelzpunkt beider ergibt keine Depression.

Einwirkung von β -Naphthol und Schwefelsäure auf Hippursäure.

10 g Hippursäure, 13 g β -Naphthol (zirka 60%iger Überschuß) und 20 g konzentrierte Schwefelsäure wurden durch zwölf Stunden im Xylolbad erhitzt und anschließend in bekannter Weise weiterverarbeitet. Die ausfallende, fast weiße Substanz (8.1 g, d. s. 48.5% der Theorie) wurde nach dem Trocknen nicht mit Alkohol, sondern zwecks Entfernung der letzten β -Naphtholreste mit Äther gewaschen. Zur Analyse wird die Säure dreimal aus Wasser umkristallisiert. Sie schmilzt unscharf bei 228° mit tief dunkelroter Schmelze. Gleichzeitig zeigt sich Zersetzung (Hochsteigen in der Kapillare). Die Substanz stellt farblose, durchsichtige Blättchen dar, deren Analyse folgenden Befund zeigt:

4.315 mg Substanz gaben 7.621 mg CO_2 , 1.664 mg H_2O

8.874 mg „ „ 0.359 cm^3 N (719 mm, 20°)

4.960 mg „ „ 3.789 mg BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NS}$: C 48.13, H 4.38, N 4.68, S 10.72%.

Gef.: C 48.17, H 4.32, N 4.46, S 10.49%.

Die wässrige Lösung des Körpers wird durch Eisen-III-chlorid schwach blau gefärbt; die Farbe schlägt durch Alkoholzusatz in Grün um und verschwindet nach Zugabe von Salzsäure. Die Säure ist leicht löslich in warmem Wasser, löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, in den übrigen organischen Lösungsmitteln nicht oder nur schwer löslich.

JUL 24 1935

Al... ..

. Der

e auf

schuß)

unden

weiter-

48.5%

ondern

schen.

t. Sie

nzeitig

bstanz

enden

chlorid

Grün

leicht

kohol,

chwer

Schmelzpunkt wie die aus Hippursäure gewonnene (185—186°). Der Mischschmelzpunkt beider ergibt keine Depression.

Einwirkung von β -Naphthol und Schwefelsäure auf Hippursäure.

10 g Hippursäure, 13 g β -Naphthol (zirka 60%iger Überschuß) und 20 g konzentrierte Schwefelsäure wurden durch zwölf Stunden im Xylolbad erhitzt und anschließend in bekannter Weise weiterverarbeitet. Die ausfallende, fast weiße Substanz (8.1 g, d. s. 48.5% der Theorie) wurde nach dem Trocknen nicht mit Alkohol, sondern zwecks Entfernung der letzten β -Naphtholreste mit Äther gewaschen. Zur Analyse wird die Säure dreimal aus Wasser umkristallisiert. Sie schmilzt unscharf bei 228° mit tief dunkelroter Schmelze. Gleichzeitig zeigt sich Zersetzung (Hochsteigen in der Kapillare). Die Substanz stellt farblose, durchsichtige Blättchen dar, deren Analyse folgenden Befund zeigt:

4.315 mg Substanz gaben 7.621 mg CO_2 , 1.664 mg H_2O

8.874 mg „ „ 0.359 cm^3 N (719 mm, 20°)

4.960 mg „ „ 3.789 mg BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{NS}$: C 48.13, H 4.38, N 4.68, S 10.72%.

Gef.: C 48.17, H 4.32, N 4.46, S 10.49%.

Die wässrige Lösung des Körpers wird durch Eisen-III-chlorid schwach blau gefärbt; die Farbe schlägt durch Alkoholzusatz in Grün um und verschwindet nach Zugabe von Salzsäure. Die Säure ist leicht löslich in warmem Wasser, löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, in den übrigen organischen Lösungsmitteln nicht oder nur schwer löslich.